

Über additive Beiträge zum Soret-Effekt in molekularen Flüssigkeiten

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
genehmigte Abhandlung

angefertigt von
Steffen Hartmann
geboren am 21.06.1980
in Fulda

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Ernst Rößler

Tag der Einreichung: 14. Mai 2014

Tag des Kolloquiums: 23. Oktober 2014

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitung	3
2 Allgemeine Grundlagen	7
2.1 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	7
2.1.1 Entropieproduktion	7
2.1.2 Phänomenologische Gleichungen	8
3 Experimentelles	13
3.1 TDFRS	13
3.1.1 Messprinzip und heterodynes Detektionsverfahren	13
3.1.2 Experimenteller Aufbau	15
3.1.3 Messsignal	17
3.2 Kontrastfaktoren	19
3.2.1 Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$	19
3.2.2 Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$	20
3.3 Auswahl der verwendeten Substanzen	22
3.4 Probenpräparation	22
4 Messergebnisse zur Bestimmung der Kontrastfaktoren	27
4.1 Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,x}$	27
4.2 Brechungsindex und Kontrastfaktor $(\partial n / \partial x)_{p,T}$	33
4.2.1 Brechungsindex bei unterschiedlichen Temperaturen	33
4.2.2 Ergebnisse für den Brechungsindex bei $T = 25^\circ\text{C}$	33
5 Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten	39
5.1 Spezielle Grundlagen	39
5.1.1 Experimentelle Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten	39
5.1.2 Statistisch-mechanische Theorie	41
5.2 Mikroskopisch-statistische Theorie	43
5.3 Experimentelle Bestimmung der Koeffizienten a und b	50
5.4 Isotopenbeitrag der Halogenbenzole in verschiedenen Lösungsmitteln	53
5.4.1 Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Toluol-Mischungen	53
5.4.2 Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Benzol-Mischungen	55

5.4.3	Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Cyclohexan-Mischungen	57
5.4.4	Zusammenfassung	59
5.5	Isotopenbeitrag von Dichlorbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln . . .	60
5.5.1	Isotopenbeitrag in Dichlorbenzol/Toluol-Mischungen	60
5.5.2	Isotopenbeitrag in Dichlorbenzol/Cyclohexan-Mischungen	62
5.5.3	Diskussion und Ausblick	63
5.6	Anwendung der Theorie auf Literaturdaten	64
5.6.1	Isotopeneffekt des Cyclohexans	65
5.6.2	Binäre Mischungen aus Tetrachlormethan, Benzol und Cyclohexan	65
5.7	Diskussion der Abweichung zwischen Theorie und Experiment	69
5.8	Zusammenfassung	70
6	Thermophobizität von Flüssigkeiten	73
6.1	Spezielle Grundlagen	73
6.1.1	Chemisches Potential und thermodynamischer Faktor	73
6.1.2	Soret-Koeffizienten und Überführungswärmen	76
6.1.3	Mischungsregel für den Soret-Koeffizienten	80
6.2	Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten in Mischungen mit Decalin-Isomeren	82
6.3	Additives Modell der „Kälteaffinitäten“ für äquimolare Mischungen	84
6.4	Thermodynamischer Faktor	87
6.4.1	Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten mit <i>modified UNIFAC</i> . .	87
6.4.2	Bestimmung des thermodynamischen Faktors	91
6.4.3	Vergleich <i>modified UNIFAC (Dortmund)</i> und <i>PC-SAFT</i>	92
6.5	Additives Modell der Überführungswärme	97
6.5.1	Berechnung der Überführungswärme und Ergebnisse	97
6.5.2	Diskussion des additiven Modells	102
6.5.3	Erweiterung des additiven Modells	110
6.6	Zusammenfassung	116
7	Tracer-Diffusionskoeffizient dibromierter (Cyclo)Alkane	117
7.1	Bestimmung von Tracer-Diffusionskoeffizienten	117
7.2	Viskosität von Dodecan, Hexan und Squalan	118
7.3	Tracer-Diffusionskoeffizienten von Bromalkanen in Alkanen und Squalan .	120
7.4	Zusammenfassung	123
8	Zusammenfassung und Ausblick	125
9	Summary	129
A	Zur Auswertung	133
A.1	Bestimmung der angegebenen Fehler	133
A.2	Verwendete Programme	134
B	Tabellen der gemessenen Werte	135
B.1	Brechungsindizes	135

B.2	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,x}(T)$	142
B.3	Transportkoeffizienten $\bar{S}_T, D, D_T, D_{th}$	152
B.4	Dichte und Viskosität	174
Literaturverzeichnis		179

Abbildungsverzeichnis

3.1	Messprinzip der heterodyn Detektion	13
3.2	Skizze des TDFRS-Experiments	15
3.3	TDFRS-Signal	19
3.4	Interferometrischer Aufbau zur Bestimmung von $(\partial n/\partial T)_{p,c}$	21
3.5	Verwendete Moleküle	25
4.1	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ binärer Mischungen mit Halogenbenzolen .	29
4.2	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ binärer Mischungen mit Dichlorbenzolen .	30
4.3	Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ binärer Mischungen mit <i>cis</i> - bzw. <i>trans</i> -Decalin	31
4.4	Brechungsindex n binärer Mischungen mit Halogenbenzolen	35
4.5	Brechungsindex n binärer Mischungen mit Dichlorbenzolen	36
4.6	Brechungsindex n binärer Mischungen mit <i>cis</i> - bzw. <i>trans</i> -Decalin	37
5.1	Fluorbenzol, Chlorbenzol und Brombenzol	50
5.2	$S_T(x)$ dreier Halogenbenzole ineinander	51
5.3	Halogenbenzole und Toluol	53
5.4	$S_T(x)$ der Halogenbenzole in Toluol	54
5.5	Halogenbenzole und Benzol	55
5.6	$S_T(x)$ der Halogenbenzole in Benzol	56
5.7	Halogenbenzole und Cyclohexan	57
5.8	$S_T(x)$ der Halogenbenzole in Cyclohexan	58
5.9	Dichlorbenzole und Toluol	60
5.10	$S_T(x)$ der Dichlorbenzole in Toluol	61
5.11	Dichlorbenzole und Cyclohexan	62
5.12	$S_T(x)$ der Dichlorbenzole in Cyclohexan	63
5.13	$S_T(x)$ von Tetrachlormethan in Cyclohexan und Benzol	66
5.14	$S_T^{chem}(x)$ mehrerer Benzol/Cyclohexan-Mischungen	68
6.1	Additives Modell für die Kälteaffinität nach Wittko	81
6.2	$S_T(x)$ von acht Substanzen in den Decalin-Isomeren	83
6.3	Additives Modell für die Kälteaffinität	86
6.4	Aktivitätskoeffizienten in binären Mischungen I.	90
6.5	Aktivitätskoeffizienten in binären Mischungen II.	91
6.6	Thermodynamischer Faktor der binären Mischungen.	95
6.7	Matrix der Mischungen aus zehn Lösungsmitteln	96
6.8	Additives Modell für die Überführungswärme	99

6.9	Sortierung der Lösungsmittel entsprechend ihrer Thermophobizität . . .	101
6.10	Fehlerabschätzung für die Überführungswärmen	102
6.11	Temperaturabhängige Viskosität zur Bestimmung der Aktivierungsenergie	106
6.12	Vergleich Aktivierungsenergien und Überführungswärmen	107
6.13	Matrix der Mischungen aus 23 Lösungsmitteln	111
6.14	Additives Modell für die Überführungswärme von 23 Substanzen	112
6.15	Sortierung der 23 Substanzen entsprechend ihrer Thermophobizität . . .	113
6.16	Matrix mit Testmischungen	115
7.1	Viskosität $\eta(T)$ von Hexan, Dodecan und Squalan	119
7.2	Diffusionskoeffizient D der Dibromalkane in Dodecan bzw. Squalan . . .	122
7.3	Diffusionskoeffizient D von 1,6-Dibromhexan in Hexan	123
7.4	Exponent f als Funktion des Molarmassenverhältnisses der Lösungsmittel	124

Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften und Bezugsquelle der Substanzen	24
4.1	Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,x}(x)$ der untersuchten binären Mischungen . . .	32
4.2	Brechungsindizes n der untersuchten binären Mischungen	38
5.1	Physikalische Eigenschaften von Benzol zur Bestimmung von Γ_b	49
5.2	Molare Masse M und Trägheitsmomente $I_{s,1}$, $I_{s,2}$ und $I_{s,3}$ der untersuchten Substanzen	52
5.3	Dipolmoment von Benzol, Benzolderivaten und Cyclohexan	64
5.4	Physikalische Eigenschaften isotopensubstituierter Benzole und Cyclohexane	69
6.1	Nummerierung der verwendeten Substanzen im additiven Modell	85
6.2	Fitparameter zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors I	93
6.3	Fitparameter zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors II	94
6.4	Vergleich <i>modified UNIFAC (Dortmund)</i> und <i>PC-SAFT</i>	98
6.5	Eigenschaften der Lösungsmittel	109
6.6	Test des additiven Modells	114
7.1	Fitparameter der Anpassungen an die Viskositätsdaten von Hexan, Decan und Squalan	120
7.2	Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_0(T_r)$ der Bromalkane	121

Abstract

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Soret-Effekts in binären Flüssigkeitsmischungen im Hinblick auf additive Beiträge, welche ausschließlich oder wesentlich durch Eigenschaften der Reinsubstanzen bestimmt werden. Hierzu werden die Transportkoeffizienten von Mischungen aus unterschiedlichsten Lösungsmitteln mithilfe eines holographischen Experimentes bestimmt und mehrere additive Ansätze für den Soret-Effekt untersucht.

Zunächst wird die bereits experimentell begründete Aufspaltung des Soret-Koeffizienten in einen chemischen und einen Isotopenbeitrag betrachtet. Mithilfe der experimentellen Ergebnisse für Mischungen chemisch sehr ähnlicher Substanzen und einer neuen theoretischen Herleitung wird in Zusammenarbeit mit K. Morozov vom *Department of Chemical Engineering - Israel Institute of Technology* in Haifa gezeigt, dass der Isotopeneffekt nicht auf echte Isotopenmischungen oder isotopensubstituierte Mischungen beschränkt ist, sondern einen allgemeinen Beitrag zum Soret-Koeffizienten darstellt. In Mischungen chemisch sehr ähnlicher Moleküle kann er sogar den dominierenden Beitrag zum Soret-Koeffizienten liefern.

Unabhängig davon wird eine additive Regel für die Transportwärmen, die in direktem Zusammenhang mit dem Soret-Koeffizienten stehen, entwickelt. Durch die Untersuchung eines Systems, bestehend aus zehn organischen Lösungsmitteln, ist es möglich jeder Komponente eine Thermophobizität zuzuordnen, welche die Tendenz dieser Komponente beschreibt, in einer binären Mischung zur kalten Seite zu wandern.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit werden für eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe Borovkov vom *Institute of Chemical Kinetics and Combustion of SB RAS* in Novosibirsk zur Untersuchung von Elektronentransferreaktionen die Diffusionkoeffizienten zweifach bromsubstituierter Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen und auf den Grenzfall der unendlichen Verdünnung extrapoliert, da diese Werte in der Literatur rar sind.

1 Einleitung

Bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist der Effekt der Thermodiffusion bekannt. Nur ein Jahr nachdem Adolf Fick die nach ihm benannten Gesetze der Diffusion veröffentlichte [1], welche einen Massenstrom aufgrund eines Konzentrationsgradienten beschreiben, publizierte der Mediziner Carl Ludwig im Jahre 1856 seine Arbeit mit dem Titel „Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen“ [2], in welcher er erstmals den Effekt der Thermodiffusion beschrieb [3]. Unabhängig von der Arbeit Ludwigs untersuchte Charles Soret [4] systematisch die Thermodiffusion an Salzlösungen und entwickelte aus dem Fickschen Gesetz eine phänomenologische Arbeitsgleichung [5, 6]. Sowohl Ludwig als auch Soret entdeckten, dass sich bei Anlegen eines Temperaturgradienten an eine zunächst homogene Salzlösung das Salz an der kälteren Seite anreichert, d. h. sich ein Konzentrationsgradient aufgrund eines Temperaturgradienten bildet. Daher wird der Kreuzeffekt zwischen Temperatur und Konzentration auch Ludwig-Soret-Effekt oder kurz Soret-Effekt genannt.

Für Gase wurde die Thermodiffusion zu Beginn des 20. Jahrhundert von Enskog [7–9] und Chapman [10–13] unabhängig voneinander vorausgesagt, bevor im Jahr 1917 Chapman and Dootson [14] der experimentelle Nachweis in den Gasmischungen Wasserstoff/Schwefeldioxid und Wasserstoff/Kohlendioxid gelang. Jedoch ist es noch nicht gelungen, die Theorie vollständig auf Flüssigkeiten zu übertragen [15].

Um den Soret-Effekt in Flüssigkeiten zu verstehen, wurden in den letzten Jahren vermehrt Experimente sowohl an binären als auch an ternären Systemen durchgeführt. Unter anderem wurden sowohl die binären Mischungen aus Dodecan, Isobutylbenzol und Tetralin [16–18] als auch die ternäre Mischung dieser Substanzen von mehreren Gruppen [19–21] gemessen, aus deren Ergebnisse Benchmark-Werte festgelegt wurden. Weiterhin existieren Messungen für binäre Alkan-Mischungen [22–25] sowie Lösungen linearer und verzweigter Alkane in aromatischen Lösungsmitteln [24–27], für binäre Mischungen aus sphärischen Molekülen [28] sowie für assoziierende Mischungen [29]. Systematische Untersuchungen zum Isotopeneffekt wurden von Debuschewitz [30] und Wittko und Köhler [31–33] in Benzol- und Cyclohexan-haltigen Mischungen durchgeführt. Auch erschienen mehrere Arbeiten zur Isotopenfraktionierung in Silikatschmelzen durch Thermodiffusion [34–36].

Kolodner et al. [37] fanden im System Ethanol/Wasser bei einer Konzentration $c \approx 0.29$ einen Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten. Da angenommen wird, dass dieser eine Besonderheit darstellt, wurden in den letzten Jahren mehrere Veröffentlichungen publiziert, welche einen solchen Vorzeichenwechsel entweder in Abhängigkeit von der Temperatur [38, 39] oder von der Konzentration [18, 30, 39–41] in den Experimenten präsentierten oder diesen mithilfe von Molekulardynamiksimulationen vorhersagen [42] bzw. bestätigen [43] konnten.

Von theoretischer Seite gibt es verschiedene Ansätze, den Soret-Effekt in molekularen Mischungen über die sogenannten Überführungswärmen zu beschreiben mit mehr oder weniger Erfolg [44–51].

Weitere Arbeiten erfolgten auf dem Gebiet der Polymerphysik. Hierbei wurden u.a. Polymerblends am kritischen Punkt untersucht [52–55] und diese Blends zur photothermischen Strukturierung genutzt [56, 57]. Weiterhin wurde der Einfluss der Ketten- und der Persistenzlänge auf den Soret-Effekt in verdünnten Polymerketten [58, 59] untersucht. Auch wurden Goldkolloide in Polymeren als Heizquelle verwendet, um zu beobachten, wie Polymere von diesen durch Thermodiffusion verdrängt werden [60].

Eine technische Anwendung findet die Thermodiffusion in der Fraktionierung bzw. Charakterisierung polydisperser Polymere mittels der Thermischen Feld-Fluss-Fraktionierung (TFFF) [61–63]. Des Weiteren ist der Effekt für die Erforschung von Erdöllagerstätten [64, 65] von großer Relevanz, da neben der Gravitation und Druckgradienten auch Temperaturgradienten Einfluss auf die Zusammensetzung bzw. die Phasenseparation des Öls [65] dieser Lagerstätten haben. Da es jedoch an einer Theorie für den Thermodiffusionskoeffizienten mehrkomponentiger Fluide wie Erdöl fehlt, ist die Vorhersage für den Ort von Gas- und Flüssigphase und der Verteilung der einzelnen Komponenten sehr schwierig.

Auch an der Entwicklung des Lebens auf der Erde könnte die Thermodiffusion einen nicht unerheblichen Anteil besitzen. Zur Entstehung primitiven Lebens ist eine hohe Konzentration geeigneter Reaktionspartner Voraussetzung. Braun und Libchaber [66] konnten zeigen, dass DNA aufgrund eines Temperaturgradienten angereichert werden kann. Nach Baaske et al. [67, 68] können in halbgeschlossenen hydrothermalen Porensystemen allein aufgrund von Temperaturgradienten kleine Biomoleküle stark angereichert werden.

In dieser Arbeit soll die Untersuchung der Transportkoeffizienten, insbesondere des Soret-Koeffizienten, in binären Flüssigkeiten kleiner Moleküle fortgesetzt werden. Ein Schwerpunkt stellt dabei der Einfluss molekularer Parameter dar. Von besonderem Interesse ist der sogenannte Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten, welcher sich schon in der Vergangenheit als additiver Beitrag von Eigenschaften der Reinsubstanzen gezeigt hat. Hierzu werden systematische Messungen an chemisch ähnlichen Molekülen vorgenommen und deren Ergebnisse mit einer neuen Theorie verglichen. Des Weiteren sollen diese Ergebnisse im Rahmen des Modells der Transportwärmen betrachtet werden. Hierzu wird ein bereits bestehendes System aus acht Substanzen erweitert und nach einer additiven Eigenschaft der Reinsubstanzen gesucht. Diese Arbeit ist in folgende Abschnitte unterteilt:

In Kapitel 2 werden zunächst die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Thermodiffusion in binären Flüssigkeitsmischungen vorgestellt, bevor im Anschluss daran in Kapitel 3 u. a. der zur Bestimmung der Transportkoeffizienten verwendete holographische Aufbau sowie das Interferometer zur Bestimmung einer der benötigten Kontrastfaktoren erläutert werden.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert, wobei zunächst auf die gemessenen Kontrastfaktoren in Kapitel 4 eingegangen wird. In Kapitel 5 wird zu Beginn eine kurze Zusammenfassung bisheriger Erkenntnisse über die experi-

mentell begründete Aufspaltung des Soret-Effekts in einen chemischen und einen Isotopenbeitrag gegeben. Darauf folgt eine kurze Einführung in die statistisch mechanische Theorie, bevor im Anschluss eine neu entwickelte Theorie zur Beschreibung des Isotopeneffekts vorgestellt und diese anhand von Ergebnissen der Messungen an Mischungen halogenierter Benzole ineinander und in unterschiedlichen Lösungsmitteln überprüft wird.

Zu Beginn des Kapitels 6 erfolgt eine kurze Einführung thermodynamischer Größen, welche die Grundlage für die darauffolgende Theorie bildet. Nach einer zusammenfassenden Herleitung der sogenannten Überführungswärmen sowie der Vorstellung eines additiven Modells für den Soret-Koeffizienten werden die neu gewonnenen Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten präsentiert. Es folgt die Einarbeitung dieser Ergebnisse in das additive Modell. Nach Vorstellung einer Methode zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten und somit des thermodynamischen Faktors wird ein verbessertes additives Modell gezeigt, welches die Thermophobizität von bis zu 23 organischen Lösungsmitteln behandelt.

In Kapitel 7 werden schließlich die Ergebnisse der Messungen von Diffusionskoeffizienten bromsubstituierter Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorgestellt, welche für eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe Borovkov vom *Institute of Chemical Kinetics and Combustion of SB RAS* in Novosibirsk zur Untersuchung von Elektronentransferreaktionen benötigt werden.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem einführenden Kapitel werden zunächst nur die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Thermodiffusion in binären Mischungen erörtert. Weiterführende, für diese Arbeit relevante Theorien und experimentelle Ergebnisse früherer Arbeiten werden zu Beginn der jeweiligen Ergebniskapitel behandelt.

2.1 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

An dieser Stelle wird ein kurzer Einblick in die lineare Nichtgleichgewichtsthermodynamik, auch Thermodynamik der irreversiblen Prozesse genannt, gegeben, mit deren Hilfe die Thermodiffusion in mehrkomponentigen Flüssigkeiten beschrieben werden kann. Es wird auf vollständige Herleitungen verzichtet und es werden nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte vorgestellt. Eine ausführliche Behandlung ist in den Monographien von de Groot und Mazur [69], Haase [70] sowie in der Dissertation von Hartung [71] zu finden.

2.1.1 Entropieproduktion

Im Rahmen der Thermodynamik können irreversible Prozesse durch die Entropiebilanzgleichung charakterisiert werden. Dazu betrachtet man die Entropieströmung (dS_e/dt) in oder aus einem System und die Entropieproduktion (dS_i/dt) im System. Die Änderung der Entropie im zu untersuchenden System ergibt sich also zu

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} . \quad (2.1)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt, dass die Entropieproduktion (dS_i/dt) im System nicht negativ sein darf:

$$\sigma := \frac{dS_i}{dt} \geq 0 . \quad (2.2)$$

Nur im Grenzfall eines reversiblen Prozesses gilt das Gleichheitszeichen, da hier (dS_i/dt) verschwindet. Im Gegensatz dazu kann der Term (dS_e/dt) positiv, Null oder negativ sein, abhängig von der Ankopplung des Systems an seine Umgebung. Die Nichtgleichgewichtsthermodynamik versucht nun, die Entropieproduktion mit den im System ablaufenden irreversiblen Prozessen zu verknüpfen. Als Grundlage dienen die makroskopischen Erhaltungssätze. Diese setzen die zeitliche Änderung der lokal erhaltenen Größen mit dem Transport von Energie, Impuls und Masse in Verbindung. Obwohl das Gesamtsystem

nicht im Gleichgewicht ist, geht man davon aus, dass innerhalb kleiner Volumenelemente ein *lokales Gleichgewicht* herrscht, in dem die lokale Entropie durch Funktionen im thermodynamischen Gleichgewicht beschrieben werden kann. Auf diese Weise erhält man phänomenologische Gleichungen, welche nachfolgend erläutert werden.

2.1.2 Phänomenologische Gleichungen

Aus empirischer Erfahrung ist bekannt, dass nahe am thermodynamischen Gleichgewicht die irreversiblen Flüsse als lineare Funktionen der thermodynamischen Kräfte geschrieben werden können [69]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j , \quad (2.3)$$

wobei J_i und X_i eine der kartesischen Komponenten der unabhängigen Flüsse und thermodynamischen Kräfte sind [69].

Ausgehend von der Gibbsschen Beziehung, welche die Entropieproduktion mit der Änderung der inneren Energie, der Änderung des Volumens und der Änderung der Konzentration mit der Zeit verknüpft, lässt sich die Entropieproduktion schreiben als [69]:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i . \quad (2.4)$$

Die phänomenologischen Koeffizienten L_{ij} werden Onsager-Koeffizienten genannt. Aus der Bedingung (2.2) folgt, dass $L_{ii} \geq 0$ und $L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2$ ist. Weiterhin gilt $L_{ik} = L_{ki}$ [72, 73]. Das System versucht immer die anliegenden Gradienten auszugleichen, entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier [74, 75]. Während alle Diagonalelemente der Matrix positiv sind und direkte Effekte wie Diffusion und Wärmeleitung beschreiben, beschreiben die Nichtdiagonalelemente Kreuzeffekte wie Soret- oder Peltier-Effekt.

In dieser Arbeit werden nur binäre, isotrope Mischungen nicht-elektrolytischer Flüssigkeiten untersucht, auf die keine äußeren Kräfte wirken. Die Temperatur und die Konzentration können in der Probe ungleichförmig verteilt sein, während der Druck im System jedoch überall gleich sein soll. Barodiffusion soll somit vernachlässigt werden. Aufgrund der thermodynamischen Kräfte, die mit dem Konzentrations- und Temperaturgradienten zusammenhängen, kann sowohl ein Massen- als auch ein Wärmefluss auftreten.

Die beiden linearen phänomenologischen Gleichungen für diesen Massenstrom $\vec{J}_{m,1} = -\vec{J}_{m,2} = \vec{J}_1$ und den reduzierten Wärmestrom \vec{J}_q lauten nach den Referenzen [69, 71]:

$$\vec{J}_q = -\kappa_0 \vec{\nabla} T - \rho c_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} T D_F \vec{\nabla} c_1 , \quad (2.5)$$

$$\vec{J}_1 = -\rho D \vec{\nabla} c_1 - \rho D_T c_1 (1 - c_1) \vec{\nabla} T . \quad (2.6)$$

Hier ist T die Temperatur, ρ die Massendichte, c_1 der Massenbruch der ersten Komponente und μ_1 deren chemisches Potential. Der reduzierte Wärmefluss \vec{J}_q und der totale Wärmefluss \vec{J}_q sind über die Beziehung [69]

$$\vec{J}_q = \vec{J}_q + (h_1 - h_2) \vec{J}_1 \quad (2.7)$$

miteinander verknüpft, wobei h_k die partielle spezifische Enthalpie der Komponente k ist. Die Differenz zwischen dem reduzierten und dem totalen Wärmefluss beschreibt die Wärmeübertragung durch Diffusion [69].

In den Gleichungen (2.5) und (2.6) beschreiben die ersten Terme die direkten Effekte der Wärmeleitung mit der Wärmeleitfähigkeit κ_0 (Fouriersches Gesetz) und der Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D (Ficksches Gesetz) als Proportionalitätskonstante. Zusätzlich tritt in beiden Gleichungen jeweils ein Kreuzeffekt auf: In Gl. (2.5) ist dies der Dufour-Effekt oder Diffusionsthermoeffekt mit dem Dufourkoeffizienten D_F , welcher einen Wärmefluss in Folge eines Konzentrationsgradienten beschreibt. Der entgegengesetzte Fall, also ein Massenfluss aufgrund eines Temperaturgradienten wird durch die Thermodiffusion mit dem Thermodiffusionskoeffizienten D_T in Gl. (2.6) beschrieben. Dieser wird nach seinen Entdeckern auch Ludwig-Soret-Effekt oder kurz Soret-Effekt genannt [2, 5].

Für sehr kleine Konzentrationen steigt der Massenstrom linear mit der Konzentration an. Da in den Experimenten dieser Arbeit ausschließlich kleine Konzentrationsunterschiede vorkommen, kann der Vorfaktor $c_1(1 - c_1)$ durch $c_0(1 - c_0)$ ersetzt werden, wobei c_0 die Gleichgewichtskonzentration der Mischung ist. Nach Referenz [76] kann der Dufour-Effekt für sehr kleine Konzentrationsgradienten in Flüssigkeiten vernachlässigt werden. Daher soll dieser nicht weiter berücksichtigt werden.

Die messbaren Größen in den Gleichungen (2.5, 2.6) hängen mit den phänomenologischen Koeffizienten über die folgenden Beziehungen zusammen:

$$\kappa_0 = \frac{L_{qq}}{T^2} , \quad (2.8)$$

$$D_F = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} , \quad (2.9)$$

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} , \quad (2.10)$$

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T} . \quad (2.11)$$

Transportgleichungen

Aus der Massenerhaltung bzw. der Energieerhaltung folgen die beiden Kontinuitätsgleichungen [69, 71]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla J'_q , \quad (2.12)$$

$$\rho \frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla J_1 . \quad (2.13)$$

Für kleine Konzentrationsgradienten können die Massendichte ρ und die Wärmekapazität c_p als konstant angenommen werden und man erhält durch Einsetzen der phänomenologischen Gleichungen (2.5, 2.6) (unter Vernachlässigung des Dufour-Effekts) folgende

partielle Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \Delta T , \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c + c_0 (1 - c_0) D_T \Delta T . \quad (2.15)$$

Diese Form gilt jedoch nur unter der (in den verwendeten Experimenten erfüllten) Bedingung kleiner Variationen der Konzentration und Temperatur, da in diesem Fall die Transportkoeffizienten D_T und D und die thermische Diffusivität D_{th} als konstant angenommen werden können.

Gleichung (2.15) wird auch als erweiterte Diffusionsgleichung bezeichnet. Die thermische Diffusivität D_{th} ist dabei definiert als

$$D_{th} = \frac{\kappa_0}{\rho c_p} . \quad (2.16)$$

Stationärer Zustand, Soret-Koeffizient

Betrachtet man eine binäre Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß mit zunächst gleichförmiger Temperatur- und Konzentrationsverteilung, an welche ein konstanter Temperaturgradient angelegt wird, so bildet sich aufgrund der Thermodiffusion ein Konzentrationsgradient aus. Diesem Prozess wirkt die Ficksche Diffusion entgegen bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Der Massenstrom verschwindet und Gleichung (2.6) kann geschrieben werden als

$$\nabla c = -\frac{D_T}{D} c_0 (1 - c_0) \nabla T = -S_T c_0 (1 - c_0) \nabla T . \quad (2.17)$$

Der Quotient aus Thermodiffusionskoeffizient und Diffusionskoeffizient definiert den Soret-Koeffizienten S_T . Dieser gibt an, wie groß der Konzentrationsgradient ∇c nach Anlegen eines Temperaturgradienten ∇T an eine binäre Mischung im stationären Zustand maximal werden kann. Er ist somit ein Maß für die Entmischung der Probe aufgrund eines Temperaturgradienten und nimmt typischerweise Werte von der Größenordnung 10^{-3} K^{-1} für Mischungen molekularer Flüssigkeiten [16] bis über 10 K^{-1} für Polymermischungen am kritischen Punkt [77, 78] an.

Der Soret-Koeffizient und die Konzentration sind in der vorliegenden Arbeit immer für die erste Komponente der jeweiligen Mischung angegeben. Da der Diffusionskoeffizient immer positiv ist, der Thermodiffusionskoeffizient aber sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann, kann auch der Soret-Koeffizient ein beliebiges Vorzeichen annehmen. Dieses gibt Aufschluss darüber, in welche Richtung die jeweilige Komponente wandert und somit, ob sie sich auf der warmen oder der kalten Seite anreichert. Ein positiver Soret- bzw. Thermodiffusionskoeffizient zeigt an, dass die Komponente sich entgegen dem Temperaturgradienten bewegt und sich auf der kalten Seite anreichert. Umgekehrt wandert die Komponente bei negativen Koeffizienten ins Warme. Manchmal wird anstatt des Soret-Koeffizienten auch eine der beiden folgenden einheitenlosen

Definitionen verwendet:

$$\alpha_T = S_T T , \quad (2.18)$$

$$k_T = c_0 (1 - c_0) S_T T . \quad (2.19)$$

α_T ist der dimensionslose Thermodiffusionsfaktor und k_T bezeichnet das Thermodiffusionsverhältnis.

Zwar werden mit diesen phänomenologischen Gleichungen die Transportphänomene sehr gut beschrieben, jedoch lassen sich mit dieser Theorie aus den Eigenschaften der verwendeten Mischungspartner keine Vorhersagen für die tatsächlichen Werte der Transportkoeffizienten einer binären Mischung treffen.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Aufbauten zur Messung des Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten vorgestellt. Zunächst wird das Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS)-Experiment beschrieben. Da zur Bestimmung des Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten zusätzlich die Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ und $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ benötigt werden, wird im Anschluss auf die Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex und dessen Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit eingegangen. Am Ende dieses Kapitels werden die verwendeten Reinsubstanzen und deren Eigenschaften sowie die Herstellung der binären Proben besprochen.

3.1 TDFRS

Zu Beginn des Kapitels wird kurz der verwendete holographische Aufbau beschrieben, mit dessen Hilfe die Transportkoeffizienten und der Soret-Koeffizient bestimmt werden können. Eine ausführlichere Beschreibung kann man den Referenzen [17, 79–81] entnehmen.

3.1.1 Messprinzip und heterodynes Detektionsverfahren

Um die Transportkoeffizienten der untersuchten Systeme zu messen, wurde das Messprinzip der forcierten Rayleigh-Streuung (Forced Rayleigh Scattering) benutzt. Dieses ist in Abb. 3.1 gezeigt. Dabei wird in der Probe durch die Interferenz zweier Teilstrahlen

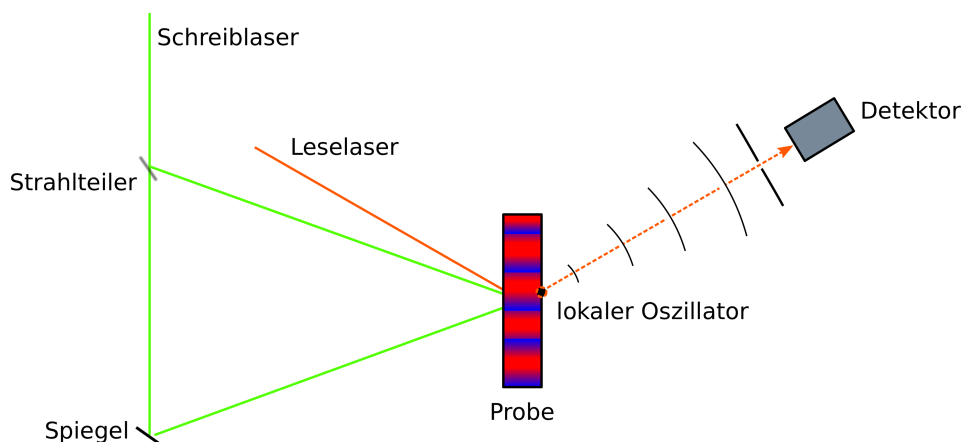


Abbildung 3.1: Messprinzip der heterodynen Detektion nach [81]

eines Lasers ein holographisches Gitter eingeschrieben, welches eine sinusförmige Intensitätsverteilung aufweist. Die zu messenden Proben wurden vor Befüllen der Küvetten mit einer geringen Menge Farbstoff (Chinizarin) versetzt. Dieser muss sich inert verhalten, d. h. er darf keinen Beitrag zum Messsignal liefern. Chinizarin absorbiert und thermalisiert das Licht des Schreiblasers, so dass sich ein Temperaturgitter in der Probe bildet. Aufgrund der Thermodiffusion baut sich in mehrkomponentigen Flüssigkeiten entlang des Temperaturgradienten ein Konzentrationsgitter auf. Da der Brechungsindex der Probe im Allgemeinen temperatur- und konzentrationsabhängig ist, führen sowohl Temperaturgitter als auch Konzentrationsgitter zur Ausbildung eines Brechungsindexgitters. Zum Auslesen dieses Brechungsindexgitters benutzt man einen zweiten Laser, dessen Wellenlänge so gewählt wird, dass er nicht vom Farbstoff absorbiert wird. Die Messung der zeitabhängigen Entwicklung der Beugungseffizienz dieses Leselasers erlaubt die Bestimmung der Transportkoeffizienten.

Prinzipiell unterscheidet man bei optischen Beugungsexperimenten zwischen homodyner und heterodyner Detektion. Da in Referenz [80] gezeigt wurde, dass die heterodyne Detektion ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis liefert, wurde zur Auswertung der Daten diese Methode benutzt. Bei der phasensensitiven Detektion wird dem abgelenkten Lesestrahl ein kohärenter Referenzstrahl mit fester Phasenbeziehung beigemischt. In diesem Aufbau wird als Referenzstrahl ein kohärenter Hintergrund, der an einem lokalen Oszillator (z. B. unvermeidliche Kratzer oder Staub auf den Küvettenfenstern) erzeugt wird, genutzt. Die vom Detektor gemessene Intensität ist folglich die Summe aus dem Feld des abgelenkten Strahls (E_s), eines kohärenten (E_c) sowie eines inkohärenten (E_{inc}) Hintergrunds. Letzterer setzt sich u. a. aus Umgebungslicht und Detektorrauschen zusammen. Für die Intensität lässt sich also schreiben:

$$I = |E_c + E_s e^{i\phi}|^2 + E_{inc}^2 = E_s^2 + 2E_s E_c \cos \phi + E_c^2 + E_{inc}^2, \quad (3.1)$$

wobei der Winkel ϕ die Phasendifferenz zwischen abgelenktem Signalstrahl und dem kohärenten Hintergrund ist. $E_s^2 = S_{hom}$ wird das homodyne und $2E_s E_c \cos \phi = S_{het}$ das heterodyne Signal genannt. Die einzelnen Beiträge des Hintergrunds können zu $E_c^2 + E_{inc}^2 = I_b$ zusammengefasst werden. Durch zwei Messungen mit einer Phasenverschiebung von π können homodynes und heterodynes Signal getrennt werden [80]:

$$S_{hom} = \frac{1}{2} (I_\phi + I_{\phi+\pi}) - I_b = E_s^2, \quad (3.2)$$

$$S_{het} = \frac{1}{2} (I_\phi - I_{\phi+\pi}) = 2E_s E_c \cos \phi. \quad (3.3)$$

Die benötigte Phasendifferenz von π zwischen den beiden Messungen kann nur über die Phase des abgelenkten Strahls eingestellt werden, da die Phasenlage des am lokalen Oszillator erzeugten Referenzstrahls fest ist. Eine Verschiebung um π entspricht aufgrund der Bragg-Beugung erster Ordnung auch einer Phasenverschiebung des Gitters um π . Im hier verwendeten Experiment wird die Invertierung des Gitters durch die Änderung der Phasenlage eines der beiden Schreiblaser-Teilstrahlen mit Hilfe eines Piezo-Spiegels bzw. des Schaltens eines elektro-optischen Modulators erreicht. Da die Phase ϕ zwischen

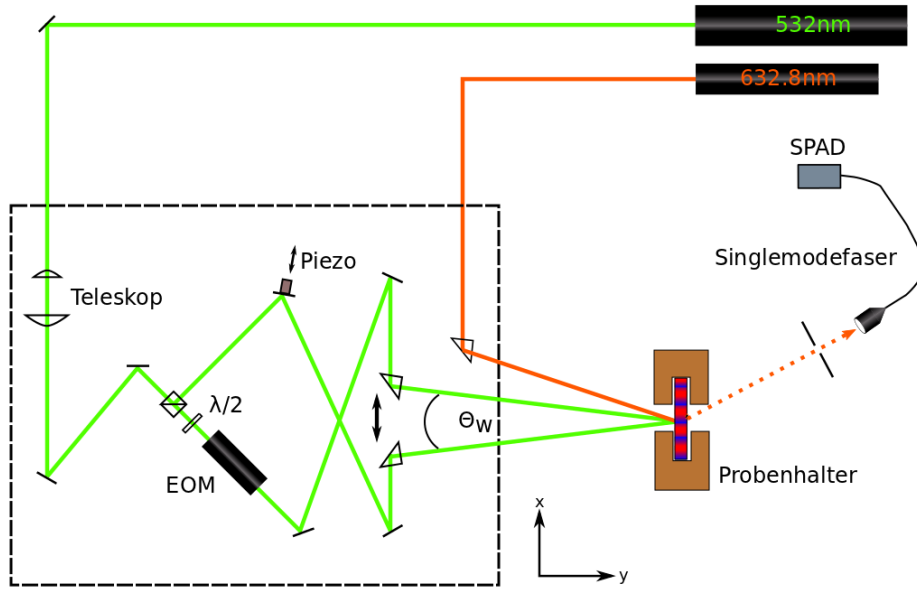


Abbildung 3.2: Skizze des TDFRS-Experiments

Signal und Referenzstrahl aufgrund thermischer Instabilitäten schwanken kann, was bei Invertierung des Gitters zu einer Verringerung der Amplitude des heterodynen Signals führt, sorgt eine aktive Phasenstabilisierung während der Messung für die optimale Phasenlage $\phi = 0$ zwischen dem Referenz- und dem abgelenkten Strahl [80].

3.1.2 Experimenteller Aufbau

In Abb. 3.2 ist der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau gezeigt. Zur Minimierung von äußeren Einflüssen ist das gesamte Experiment auf einem luftgefederten optischen Experimentiertisch (*Melles Griot*) aufgebaut. Das holographische Gitter wird mithilfe eines diodengepumpten, frequenzverdoppelten Nd:YVO₄ Festkörperlaser (*Coherent*, Verdi V-2) mit der Wellenlänge $\lambda_w = 532\text{ nm}$ erzeugt. Die Ausgangsleistung kann zwischen 180 mW und 2.2 W geregelt werden. Da der Laser für einen Betrieb bei hohen Leistungen optimiert ist, durchläuft der Strahl noch eine Abschwächereinheit, bestehend aus einem $\lambda/2$ -Plättchen und einem Polarisator. Der Laserstrahl ist senkrecht zum optischen Tisch polarisiert. Da der Strahldurchmesser am elektro-optischen Modulator (EOM, *Linos Photonics*, LM0202) kleiner sein muss als dessen Apertur (3 mm) und an der Probe ungefähr 1 cm betragen sollte, durchläuft der Strahl zunächst ein Teleskop, welches die entsprechende Divergenz des Strahls erzeugt.

Als nächstes spaltet ein Strahlteiler den Strahl in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität auf. In einem der beiden Teilstrahlen befindet sich ein Spiegel auf einem Piezotisch. Dieser wird sowohl zur aktiven Phasenstabilisierung als auch zur Invertierung des Gitters verwendet [80]. Die Polarisation des zweiten Teilstrahls wird mithilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens

um 90° gedreht und ist nun parallel zur Tischoberfläche ausgerichtet. Der Laserstrahl durchläuft im Anschluss einen EOM, welcher die Polarisationsrichtung erneut um $\pm 90^\circ$ dreht und diese somit wieder der des zweiten Teilstrahls entspricht. Wird der EOM zwischen den beiden Zuständen geschaltet, hat dies eine Invertierung des holographischen Gitters zur Folge.

Durch zwei Prismen werden die beiden Teilstrahlen unter einem Winkel Θ_w auf die Probe gelenkt, so dass in dieser ein Interferenzgitter entsteht. Für die Messungen lag der typische Gitterabstand zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $15\text{ }\mu\text{m}$. Zur Bestimmung des Strichabstands können die Teilstrahlen durch Einbringen eines Spiegels auf eine CCD-Kamera (*Sanyo*, VCB-3385P) umgelenkt werden. Vor der Kamera ist zusätzlich ein Mikroskopobjektiv eingebracht, welches eine Skalenplatte mit einem Strichabstand von $d = 25\text{ }\mu\text{m}$ scharf auf die Kamera abbildet. Durch Vergleich des Strichabstandes des holographischen Gitters mit den Skalenabständen wird die Gitterperiode berechnet. Die Fehler, die durch die zusätzliche Optik auftreten, sind vernachlässigbar klein [77].

Als Leselaser wird ein He-Ne-Laser (*JDS-Uniphase*, Ausgangsleistung 35 mW) der Wellenlänge $\lambda_r = 632.8\text{ nm}$ verwendet. Dieser wird ebenfalls über ein justierbares Prisma unter dem Winkel Θ_r auf die Probe gelenkt, wobei der Winkel dem Bragg-Winkel des holographischen Gitters in der Probe entsprechen muss. An dem sich aufbauenden Brechungsindexgitter wird ein Teil des Strahls abgelenkt. Dieser wird über einen Laserstrahlkoppler (*Schäfter + Kirchhoff*, 60SMS-1-4-M8-33), welcher sich auf einem schwenkbaren Detektionsarm befindet, in eine Singlemodefaser (*Schäfter + Kirchhoff*, SMC630-5-NA012-3-APC-0-150) eingekoppelt. Über einen Faserkollimator mit Mikrofokus-Optik (beide *Schäfter + Kirchhoff*, 60FC-4-A11-02 bzw. 5M-A11-02-S) wird der Strahl auf eine Single Photon Avalanche Diode (SPAD *PicoQuant*, PDM-100C) fokussiert und durch diese detektiert. Letztere wurde für Zählraten bis 50 MHz linearisiert, wobei im Experiment jedoch immer darauf geachtet wurde, dass die Zählrate unter 10 MHz lag. Zur Unterdrückung von Streulicht und des Anregungslichts sind vor der Einkoppeleinheit zusätzlich eine Lochblende und ein Kantenfilter *OG 590* eingebracht. Vor jeder Messung sollte die Anregung überprüft werden, indem man anstelle der Probe ein Streuzentrum (Blende, leere Küvette) anbringt und das holographische Gitter des Schreiblasers mit der SPAD detektiert.

Die Probe selbst befindet sich in einem in x - und z -Richtung justierbaren Probenhalter, der von einem Wasserbadthermostaten (*Julabo*, F31-C) temperiert wird. Die Temperatur an der Probe kann so bis auf $\pm 0.01\text{ K}$ stabilisiert werden.

Das gesamte Experiment wird über einen PC gesteuert. Temperatur und Laserleistung können so automatisch vorgegeben werden. Zum Schalten des EOMs wird ein programmierbarer Rauschgenerator (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*, ELUB 0636), zur Steuerung des Piezo-Spiegels der Ausgang eines AD/DA-Wandlers (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*, ELUB 0658) verwendet. Ein Photonen-zähler (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*, ELUB 0636), welcher mit dem Rauschgenerator synchronisiert ist, verarbeitet die Daten der Single Photon Avalanche Diode und wird vom Rechner ausgelesen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird eine Messung ca. zwanzigtausendmal wiederholt und gemittelt.

3.1.3 Messsignal

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird in der Probe ein holographisches Gitter durch Interferenz zweier Teilstrahlen des Schreiblasers der Wellenlänge λ_w erzeugt. Für den Betrag des Gittervektors q gilt [82]:

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda_w} \sin \frac{\Theta_w}{2} , \quad (3.4)$$

wobei Θ_w der Winkel ist, unter dem sich die Teilstrahlen in der Probe treffen und d die im Experiment gemessene Gitterperiode. Die Intensitätsverteilung des holographischen Gitters ist durch

$$I(x, t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.5)$$

gegeben.

Aufgrund der Absorption des Lichts durch eine geringe Menge Farbstoff in der Probe wird die Energie des Lichts thermalisiert. Mathematisch kann dies durch eine Erweiterung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung (2.14)

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) + S(x, t) \quad (3.6)$$

durch den Quellterm

$$S(x, t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I(x, t) = S_0 + S_q(t)e^{iqx} \quad (3.7)$$

beschrieben werden. Hierbei ist $T(x, t)$ die Temperaturverteilung und α der Absorptionskoeffizient. Der Wärmefluss in die Küvettenfenster kann für den Fall, dass die Gitterperiode d viel kleiner als die Probendicke ist, vernachlässigt werden [83]. Dies ist im Experiment bei einer Küvettendicke von $200 \mu\text{m}$ und Gitterabständen von maximal $15 \mu\text{m}$ stets gegeben. Als Lösung der Gleichung (3.6) erhält man die resultierende Temperaturverteilung

$$T(x, t) = T_0(t) + T_q(t)e^{iqx} , \quad (3.8)$$

wobei $T_0(t)$ die mittlere Probentemperatur, die während der Beleuchtung einen stationären Wert erreicht, und $T_q(t)$ die Amplitude des Temperaturgitters ist. Letztere kann für eine beliebige Anregung $S_q(t)$ durch die lineare Antworttheorie [17] berechnet werden:

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' S_q(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_{th}}\right) . \quad (3.9)$$

Hierbei ist

$$\tau_{th} = \frac{1}{D_{th} q^2} = \frac{d^2}{4\pi^2 D_{th}} \quad (3.10)$$

die thermische Diffusionszeit.

In mehrkomponentigen Systemen führt ein Temperaturgradient aufgrund des Soret-Effekts zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Durch Lösen der eindimensionalen erweiterten Diffusionsgleichung (2.15) erhält man die Konzentrationsverteilung:

$$c(x, t) = c_0 + c_q(t)e^{iqx} . \quad (3.11)$$

Mithilfe der linearen Antworttheorie kann die im Experiment wichtige Amplitude $c_q(t)$ berechnet werden [17]:

$$c_q(t) = -\frac{D_T}{D}c_0(1-c_0)\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^t dt' T_q(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) , \quad (3.12)$$

wobei

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} = \frac{d^2}{4\pi^2 D} \quad (3.13)$$

die Diffusionszeitkonstante ist.

Als Folge des Temperatur- und des Konzentrationsgitters bildet sich in der Probe ein Brechungsindexgitter aus. Analog zu Gl. (3.8) und Gl. (3.11) kann dieses wie folgt beschrieben werden:

$$n(x, t) = n_0 + n_q(t)e^{iqx} = n_0 + \left[\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} T_q(t) + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} c_q(t) \right] e^{iqx} . \quad (3.14)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex bei der Wellenlänge des Leselasers.

Nach Ref. [84] gilt für die Amplitude des elektrischen Feldes des abgebeugten Teils eines Strahls, der unter dem Bragg-Winkel Θ_r auf ein dickes, nicht schräg stehendes Gitter fällt:

$$E_s(t) \propto \sin\left(\frac{\pi n_q(t) l_s}{\lambda_r \cos \Theta_r}\right) , \quad (3.15)$$

wobei l_s die Dicke des Gitters ist und somit der Schichtdicke der Küvette ($l_s = 200 \mu\text{m}$) entspricht. λ_r ist die in Luft gemessene Wellenlänge des Leselasers. Man kann zeigen, dass das Argument des Sinus in Gl. (3.15) sehr klein ist ($10^{-4} - 10^{-5}$) [31]. Daraus folgt, dass für die experimentell bestimmte heterodyne Beugungseffizienz mit Gl. (3.3) gilt:

$$\zeta_{het}(t) \propto E_s(t) \propto n_q(t) . \quad (3.16)$$

Für den Fall einer (idealen) stufenförmigen Anregung, welche durch eine Heaviside-Funktion zum Zeitpunkt $t = 0$ beschrieben werden kann, kann die heterodyne Beugungseffizienz analytisch berechnet werden [81]. Nach Normierung auf die Beugungseffizienz des thermischen Beitrags im stationären Zustand $\zeta_{het,th}(\infty)$ und unter Verwendung der Amplitude

$$A = -\frac{\zeta_{het,c}(\infty)}{\zeta_{het,th}(\infty)} = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c_0 (1 - c_0) \quad (3.17)$$

erhält man die Arbeitsgleichung

$$\frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het,th}(\infty)} = 1 - e^{-t/\tau_{th}} - \frac{A}{\tau - \tau_{th}} \left[\tau (1 - e^{-t/\tau}) - \tau_{th} (1 - e^{-t/\tau_{th}}) \right] . \quad (3.18)$$

Mithilfe der obigen Normierung umgeht man die experimentelle Schwierigkeit, die absolute Amplitude des Signals zu bestimmen, um S_T und D_T zu berechnen.

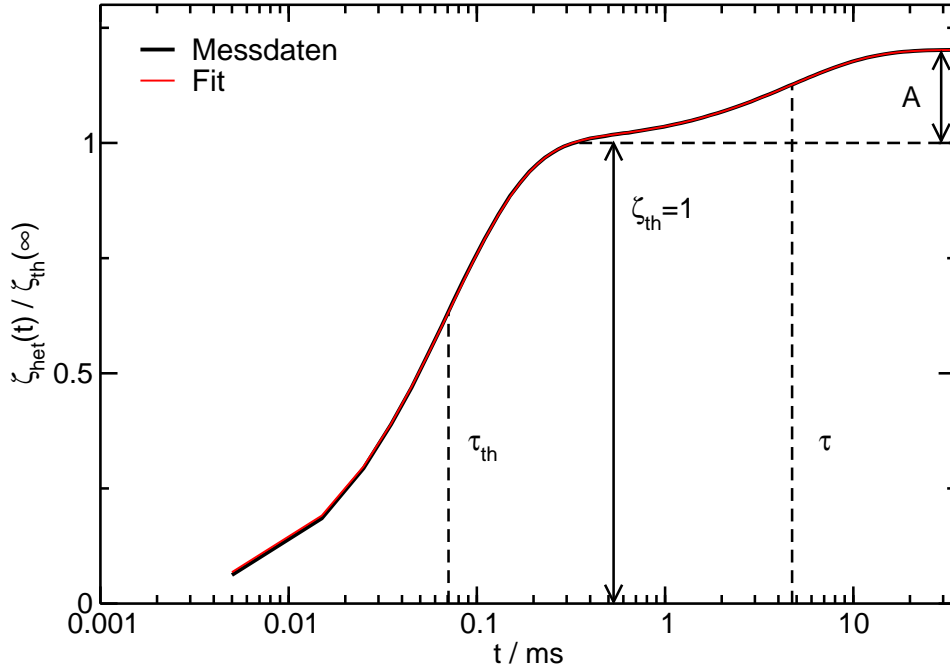


Abbildung 3.3: Auf die thermische Amplitude normiertes (über ca. 28000 Einzelmessungen gemittelt) TDFRS-Signal einer Brombenzol/Cyclohexan-Mischung beim Molenbruch $x = 0.51$, $T = 25^\circ\text{C}$ und einer Gitterperiode $d = 14.5\ \mu\text{m}$ sowie ein Fit nach Gleichung (3.18) (rote Linie).

In Abb. 3.3 ist ein Beispiel für das Messsignal einer TDFRS-Messung gezeigt. Durch einen Fit der Gleichung (3.18) an die Messdaten erhält man die Parameter A , τ und τ_{th} . Mit der gemessenen Gitterperiode d und Gl. (3.10) bzw. Gl. (3.13) wird die thermische Diffusivität D_{th} bzw. der Diffusionskoeffizient D berechnet. Um den Soret-Koeffizienten S_T und daraus den Thermodiffusionskoeffizienten D_T bestimmen zu können, müssen in zwei weiteren Experimenten die Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ und $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ bestimmt werden.

3.2 Kontrastfaktoren

Zur Bestimmung des Soret-Koeffizienten S_T und somit auch des Thermodiffusionskoeffizienten D_T sind zwei weitere Experimente notwendig. Die beiden Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ und $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ werden mit den gleichen Proben, die zur TDFRS-Messung verwendet werden, separat gemessen. Im Folgenden werden die beiden Experimente beschrieben.

3.2.1 Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$

Zur Bestimmung des Kontrastfaktors $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ wird der Brechungsindex bei verschiedenen Konzentrationen c einer Mischung bei einer konstanten Temperatur gemessen.

Zur Anfertigung dieser Arbeit standen drei Refraktometer mit unterschiedlicher Genauigkeit zur Verfügung. Ein Teil der Brechungsindexmessungen wurde mit einem Abbe-Refraktometer (*ATG*, Typ B) bei Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dieses besitzt eine Genauigkeit von $\pm 5 \times 10^{-4}$. Mit einem Wasserbadthermostaten (*Julabo*, F 12-MB) werden die Glasprismen temperiert und mit einem eingebauten Thermometer die Temperatur auf $\pm 0.2^\circ\text{C}$ kontrolliert. Durch Beleuchtung mit dem an einem Schirm diffus gestreuten Licht eines He-Ne-Lasers (*Melles Griot*, 5 mW) der Wellenlänge 632.8 nm wird die Bestimmung des Brechungsindex direkt bei der benötigten Wellenlänge des Lasers ermöglicht. Jedoch muss der abgelesene Wert aufgrund der Eichung des Refraktometers auf die Natrium-D-Linie in den tatsächlichen Brechungsindex bei der Wellenlänge des He-Ne-Lasers umgerechnet werden [85].

Des Weiteren wurde der Brechungsindex mithilfe von zwei etwas genaueren Refraktometern (*Anton Paar*, Abbemat WR und WR MW) bei den Temperaturen $T = 20^\circ\text{C}$ und $T = 25^\circ\text{C}$ bei der Wellenlänge des He-Ne-Lasers bestimmt, wobei der erhaltene Wert relativ zu Luft ausgegeben wird und noch mit dem Brechungsindex der Luft bei der gemessenen Temperatur multipliziert werden muss. Der dazu benötigte Wert wurde nach Referenz [86] berechnet. Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit $\pm 4 \times 10^{-5}$ angegeben, wird in dieser Arbeit jedoch als mindestens $\pm 1 \times 10^{-4}$ angenommen (Details sind in Kapitel 4 zu finden). Durch Anpassen eines Polynoms zweiten Grades an die Messdaten und anschließende Ableitung dieses Polynoms nach der Konzentration, erhält man den Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}(c_0)$ bei der gewünschten Konzentration c_0 . Durch eine Monte-Carlo-Simulation [17] kann der Fehler des Kontrastfaktors abgeschätzt werden.

3.2.2 Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$

Mithilfe eines Interferometers wird der Kontrastfaktors $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Das Messprinzip, der Aufbau und weitere Details zur Auswertung können den Referenzen [17, 87, 88] entnommen werden. Da im TDFRS-Experiment ein He-Ne-Laser zum Auslesen der Beugungseffizienz verwendet wird, wird auch der Kontrastfaktor bei der Wellenlänge 632.8 nm eines He-Ne-Laser (*Melles Griot*, 25-LHP-123-230, 0.5 mW) bestimmt. Der Laserstrahl trifft senkrecht auf die mit der Probe gefüllte Küvette (*Starna*, Schichtdicke 10 mm, $n_w = 1.457$). Diese ist in einem temperierbaren Probenhalter aus Messing eingeschlossen, dessen Temperatur durch einen Pt100-Widerstand gemessen wird. Die Temperatur wird mit einem Wasserbadthermostaten (*Julabo*, F32-ME) geregelt, dessen Genauigkeit $\pm 0.01\text{ K}$ beträgt. Jeweils ein gewisser Teil des Laserstrahls wird an den Grenzflächen Luft-Glas, Glas-Probe, Probe-Glas und Glas-Luft reflektiert. Durch einen Strahlteiler werden die reflektierten Strahlen nach Durchgang durch eine Zerstreuungslinse (zur Aufweitung) zur Überlagerung gebracht. Eine Photodiode (*Elektronikwerkstatt Universität Bayreuth*) detektiert die Intensität der interferierenden Teilstrahlen. Da sich die Brechungsindizes der Proben und der Glasküvette nicht stark unterscheiden, tragen die Reflexe an den beiden Glas-Probe-Grenzschichten nur geringfügig zum Interferenzmuster bei und können bei der Auswertung vernachlässigt werden [31]. Eine Änderung der Temperatur bewirkt eine Modulation des Brechungsindex der Probe und somit der optischen Weglänge in der

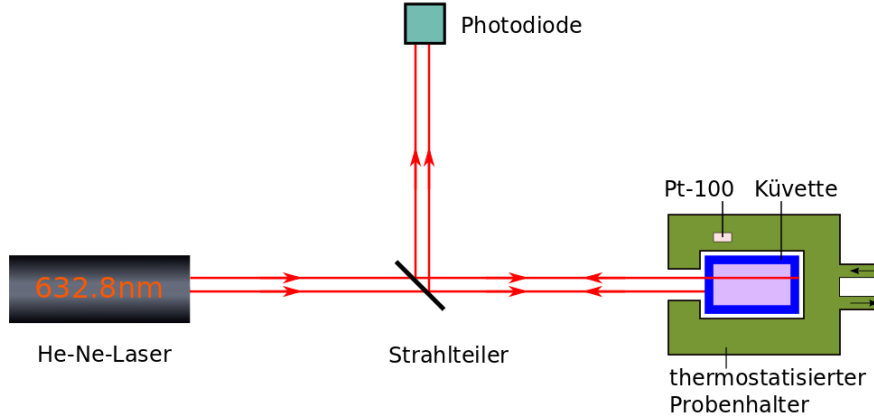


Abbildung 3.4: Interferometrischer Aufbau zur Bestimmung von $(\partial n / \partial T)_{p,c}$

Küvette, welche wiederum für eine Intensitätsmodulation auf der Photodiode verantwortlich ist.

Die Proben temperatur wurde mit dem Wasserbadthermostaten kontinuierlich geändert, indem Temperaturrampen mit einer Heiz- bzw. Kühlrate zwischen 3 K/h und 5 K/h gefahren wurden. Jede Probe wurde mindestens mit einer positiven und einer negativen Temperaturrampe gemessen. Die Messintervalle reichten dabei von 3 K unter der niedrigsten bis 3 K über der höchsten Temperatur, bei der der Kontrastfaktor benötigt wurde.

Um zeitsparend mehrere Messungen durchführen zu können, stehen drei baugleiche Probenhalter zur Verfügung, in denen die Proben gleichzeitig gemessen werden. An jedem Messplatz werden sowohl Temperatur als auch Intensität einmal pro Sekunde abgefragt und aufgezeichnet. Der Phasenunterschied der beiden interferierenden Teilstrahlen auf der Photodiode ergibt sich zu

$$\Phi(T) = \frac{2\pi}{\lambda} (4n_w l_w + 2nl) , \quad (3.19)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lasers, n_w der Brechungsindex und l_w die Länge des Küvettenfensters, l die Schichtdicke der Küvette und n der Brechungsindex der Probe ist. Durch Ableitung von Gleichung (3.19) nach der Temperatur erhält man für den Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p,c} - 2 \frac{l_w}{l} \left(\frac{\partial n_w}{\partial T} \right)_{p,c} - 2 \frac{n_w}{l} \left(\frac{\partial l_w}{\partial T} \right)_{p,c} - \frac{n}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{p,c} . \quad (3.20)$$

Aus der interferometrischen Messung kann der erste Term berechnet werden [17, 31, 87]. Der zweite Term beschreibt die Änderung des Brechungsindex der Küvettenfenster mit der Temperatur, während der dritte und vierte Term die thermische Ausdehnung der Küvette berücksichtigt. Die notwendigen Glasparameter $n_w = 1.457$, $l = 10$ mm, $l_w = 1.25$ mm, $\alpha = \alpha_w = (\partial l / \partial T)_{p,c} / l = 5.400 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und $(\partial n_w / \partial T)_{p,c} = 9.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sind dem Datenblatt des Herstellers entnommen. Zur Auswertung der Messdaten wird der nichtlineare Bereich der Temperaturrampe am Anfang der Messung verworfen. Die angegebenen Messwerte sind die Mittelwerte aus allen Messungen und deren statistische Fehler.

3.3 Auswahl der verwendeten Substanzen

In Tab. 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen zusammen mit ihrer Reinheit und mit der Bezugsquelle aufgeführt. Die Moleküle sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die verwendeten Substanzen können in die drei folgenden Gruppen unterteilt werden.

1. Moleküle zur Untersuchung des (Pseudo-)Isotopeneffekts: Cyclohexan, Benzol und die Benzolderivate: Toluol, Fluor-, Chlor-, Brombenzol, *o*-, *m*-, *p*-Dichlorbenzol
2. Moleküle zur Untersuchung des additiven Modells: Aceton, Cyclohexan(-d₁₂), *cis*-Decalin, *trans*-Decalin, Dodecan, Hexan, Isobutylbenzol, Tetralin, Toluol
3. Moleküle zur Bestimmung des Tracer-Diffusionskoeffizienten bromierter Alkane in Dodecan, Hexan und Squalan: 1,2-Dibromethan, 1-3-Dibrompropan, 2,3-Dibrombutan, 1,6-Dibromhexan, *trans*-1,2-Dibromcyclohexan

3.4 Probenpräparation

Da im Experiment absorbierende Proben benötigt werden, wurden die — im sichtbaren nicht absorbierenden — Reinsubstanzen vor dem Mischen mit einer geringen Menge des Farbstoffs Chinizarin versetzt, so dass der Absorptionskoeffizient dieser Stammlösungen bei der Wellenlänge des Schreiblasers $\alpha_w \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ betrug. Die Anforderung an den Farbstoff, dass dieser sich im Experiment inert verhält, wurde bereits früher für bestimmte Substanzen gezeigt [31, 89]. Für jede verwendete Substanz wurde untersucht, ob der Farbstoff einen Beitrag zum Konzentrationssignal liefert. In allen Fällen konnte kein nennenswerter Beitrag beobachtet werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Farbstoff keinen Beitrag zur Thermodiffusion liefert. Des Weiteren sollte der Farbstoff nicht den Leselaser absorbieren, um ein unnötiges Erwärmen der Probe zu vermeiden. Auch dies war bei allen Substanzen der Fall, da das Absorptionsmaximum im Bereich um 490 nm lag, die Absorption bei der Wellenlänge des Schreiblasers noch ≈ 25 % des Maximalwerts und bei der Wellenlänge des Leselaser maximal 2 % betrug.

Da einige Substanzen sehr flüchtig und/oder hygroskopisch sind, wurden die Stammlösungen mit Schutzgas (Argon) überschichtet und fest verschlossen im Kühlschrank bei ca 4 °C aufbewahrt. Aus diesen Stammlösungen wurden die untersuchten binären

Mischungen hergestellt. Hierzu wurde in ein sauberes, trockenes Schnappdeckelglas auf einer Waage mit der Genauigkeit von 1 mg (*Satorius*, BP 211D) zunächst die erste Substanz eingewogen, deren Masse notiert, mit der zweiten Substanz bis zur gewünschten Konzentration aufgefüllt und die Gesamtmasse aufgeschrieben. Diese lag bei den meisten Mischungen bei etwa 3 g, nur bei den deuterierten Substanzen aus Kostengründen darunter. Um Konzentrationsverschiebungen aufgrund unterschiedlicher Verdunstungsraten zu vermeiden, wurde die Probe zügig gut durchmischt und in eine trockene Glasspritze (*Hamilton*) aufgezogen. Aus dieser wurden dann die Durchflussküvette (*Hellma*, Typ 170.046-QS, Schichtdicke 0.2 mm) für das TDFRS-Experiment und die Küvetten für das $(\partial n/\partial T)$ -Experiment (*Starna*, Typ 21/Q/10, Schichtdicke 10 mm) befüllt, welche mit Teflon-Stöpseln verschlossen und mit Parafilm versiegelt wurden. Die Küvetten wurden vor und nach dem Experiment gewogen, um Verdunstungseffekte auszuschließen. Außerdem wurde der Brechungsindex vor- und nachher verglichen. Bei keiner Probe konnten nennenswerte Unterschiede beobachtet werden, so dass von konstanten Konzentrationen während der Experimente ausgegangen werden kann. Des Weiteren wurde für alle Konzentrationen, in manchen Fällen auch noch für zusätzlich hergestellte Proben, der Brechungsindex bei der Wellenlänge des He-Ne-Lasers (632.8 nm) mit einem Abbe-Refraktometer bzw. einem Abbematen gemessen, um den Kontrastfaktor $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ bestimmen zu können.

Name	Formel	M / u	Reinheitsgrad	Hersteller (Bestellnummer)
Aceton	C ₃ H ₆ O	58.08	99.8 %, extra dry	Acros Organics (326801000)
Benzol	C ₆ H ₆	78.11	99.8 %, anhydrous	Sigma Aldrich (401765)
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	84.16	99.5 %, extra dry	Acros Organics (326831000)
Cyclohexan-d ₁₂	C ₆ D ₁₂	96.23	99.6 Atom-% D	Aldrich (151866)
Hexan	C ₆ H ₁₄	86.18	≥ 99.7 %	Fluka (52750)
Toluol	C ₇ H ₈	92.14	99.85 %, extra dry	Acros Organics (326981000)
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	132.2	98 + %	Acros Organics (146730010)
Isobutylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	134.22	99.5 %	Acros Organics (150961000)
<i>cis</i> -Decalin	C ₁₀ H ₁₈	138.25	99%	Aldrich (110469)
<i>trans</i> -Decalin	C ₁₀ H ₁₈	138.25	99%	Aldrich (110477)
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	170.33	≥ 99 %	Sigma-Aldrich (D221104)
Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	96.10	≥ 99.5 %	Fluka (46660)
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	112.56	99.8 %, anhydrous	Aldrich (284513)
<i>o</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	99 %	Sigma-Aldrich (240664)
<i>m</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	≥ 99 %	Aldrich (35350)
<i>p</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	≥ 99 %	Aldrich (D56829)
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	157.01	≥ 99.5 %	Fluka (16350)
1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	187.86	98 %	Aldrich
1,3-Dibrompropan	C ₃ H ₆ Br ₂	201.89		Aldrich
2,3-Dibrombutan	C ₄ H ₈ Br ₂	215.91		Aldrich
<i>trans</i> -1,2-Dibrom- cyclohexan	C ₆ H ₁₀ Br ₂	241.95	96 %	Aldrich
1,6-Dibromhexan	C ₆ H ₁₂ Br ₂	243.97	96 %	Aldrich (D41007)
Squalan	C ₃₀ H ₆₂	422.81	98 %	Aldrich

Tabelle 3.1: Summenformel, molare Masse M , Reinheitsgrad und Bezugsquelle der verwendeten Substanzen

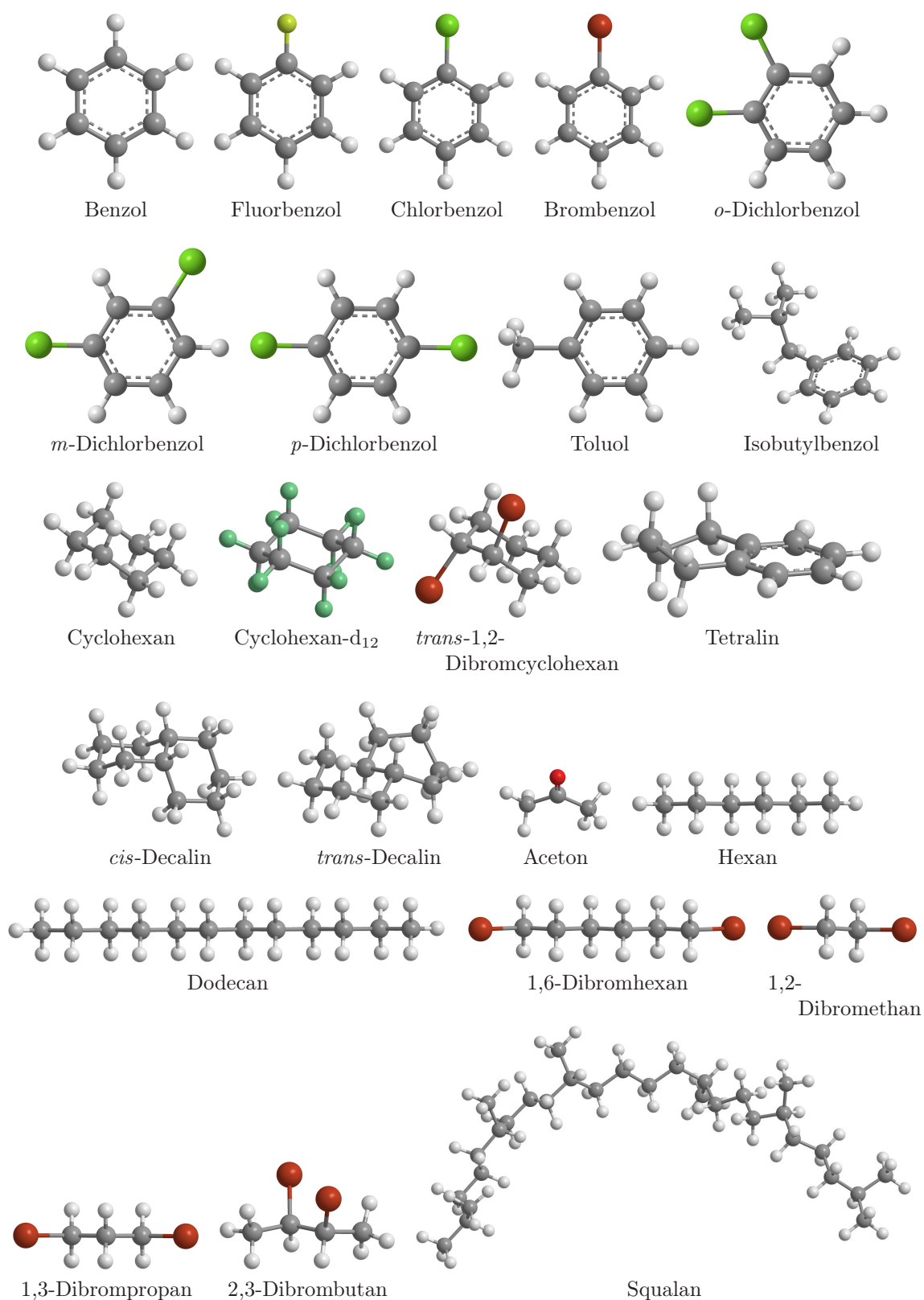


Abbildung 3.5: Verwendete Moleküle. Die unterschiedlichen Farben markieren die Atomsorten. Graue Kugeln stellen den Kohlenstoff- und weiße Wasserstoffatome dar. Die anderen Farben ergeben sich aus der Beschriftung.

4 Messergebnisse zur Bestimmung der Kontrastfaktoren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex n sowie dessen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit für die untersuchten binären Mischungen vorgestellt. Zur Berechnung des Soret- und des Thermodiffusionskoeffizienten aus den TDFRS-Messungen ist die Kenntnis der beiden Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ und $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ bei der Wellenlänge $\lambda_r = 632.8 \text{ nm}$ des Lasers erforderlich. Anstelle des in Kapitel 2 verwendeten Massenbruchs c wird im Folgenden der Molenbruch x als Konzentrationsmaß benutzt, da dies u. a. im Fall von isotopensubstituierten Mischungen vorteilhaft ist. Zunächst werden die Ergebnisse für den Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ präsentiert, bevor im Anschluss auf die Ergebnisse der Messungen des Brechungsindex und des daraus abgeleiteten Kontrastfaktors $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ eingegangen wird. Dabei wird kurz beschrieben, wie mithilfe von $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ der Brechungsindex der Mischungen für Temperaturen ungleich der Messtemperatur berechnet wird, um so $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ temperaturabhängig bestimmen zu können.

4.1 Der Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}$

In den Abb. 4.1 - 4.3 sind die Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ der untersuchten Mischungen für die Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ als Funktion des Molenbruchs x der ersten Komponente gezeigt. An den Rändern der Graphen sind die Reinsubstanzen der Mischungen gekennzeichnet. Die erste Komponente findet man am rechten Rand ($x = 1$), die zweite Komponente am linken Rand ($x = 0$). Die vollen Symbole in Abb. 4.1 und 4.2 zeigen die Mischungen der Halogenbenzole bzw. Dichlorbenzole ineinander. Die Symbolform ist konsistent mit der aus Abschnitt 5.3. Die offenen Symbole beziehen sich auf Mischungen der Halogenbenzole bzw. Dichlorbenzole in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Während die Symbolform die erste Komponente kennzeichnet, unterscheidet die Farbe die drei Lösungsmittel Toluol, Benzol und Cyclohexan. Die Daten der Mischungen *p*-Dichlorbenzol/Cyclohexan und *p*-Dichlorbenzol/Toluol wurden in Abb. 4.2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Beide Kurven verlaufen jeweils leicht unter den beiden anderen Kurven und sind auch nur bis $x \approx 0.36$ gemessen, da bei höheren Konzentrationen das *p*-Dichlorbenzol nur noch schwer löslich ist.

In Abb. 4.3 sind die Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ der untersuchten Mischungen acht verschiedener Lösungsmittel in *cis*- und *trans*-Decalin sowie deren Isomerenmischung dargestellt. Auch hier kennzeichnet die Symbolform die erste Komponente und

die Farbe die zweite Komponente, das jeweilige Decalin-Isomer. Die eingezeichneten Linien in allen drei Abbildungen sind jeweils an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades. Die Ergebnisse $(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)$ der gemessenen Systeme sind in Anhang B.2 zu finden.

In der Arbeit von Wittko [31] fallen die Werte von $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ für die Mischungen einer festen Substanz in protoniertem und deuteriertem Cyclohexan auf eine gemeinsame Linie, weshalb beiden Datensätzen ein gemeinsames Polynom zweiten Grades angefitet wurde. Wie schon mit weniger Messdaten in [89] gezeigt, kann man die gleiche Beobachtung für die Mischungen von Cyclohexan und Cyclohexan-d₁₂ in *cis*- bzw. *trans*-Decalin machen. In Abb. 4.3 fallen innerhalb der Messgenauigkeit die Werte von $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ für die jeweiligen Mischungen auf eine gemeinsame Linie. Daher wurde an die Daten der Mischungen aus protoniertem und deuteriertem Cyclohexan in *cis*- und *trans*-Decalin jeweils eine gemeinsame Parabel angefitet (gestrichelte Linien). Die Ergebnisse aller Anpassungen sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Neben der Fitgleichung ist die Anzahl der Mischungen N und die Standardabweichung¹ σ angegeben. Diese liegt bei allen Anpassungen in der Größenordnung der Messgenauigkeit, in den meisten Fällen deutlich unter 1 %. Zur Berechnung der Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten wurden jedoch die direkt bei der jeweiligen Konzentration x und Temperatur T gemessenen Werte des Kontrastfaktors verwendet.

¹Die Standardabweichung wird über $\sigma^2 = (\sum_{k=1}^N (x_k - \mu_k)^2)/N$ berechnet, wobei x_k der an der Stützstelle k gemessene Wert, μ_k der dortige Fitwert und N die Anzahl der Stützstellen ist.

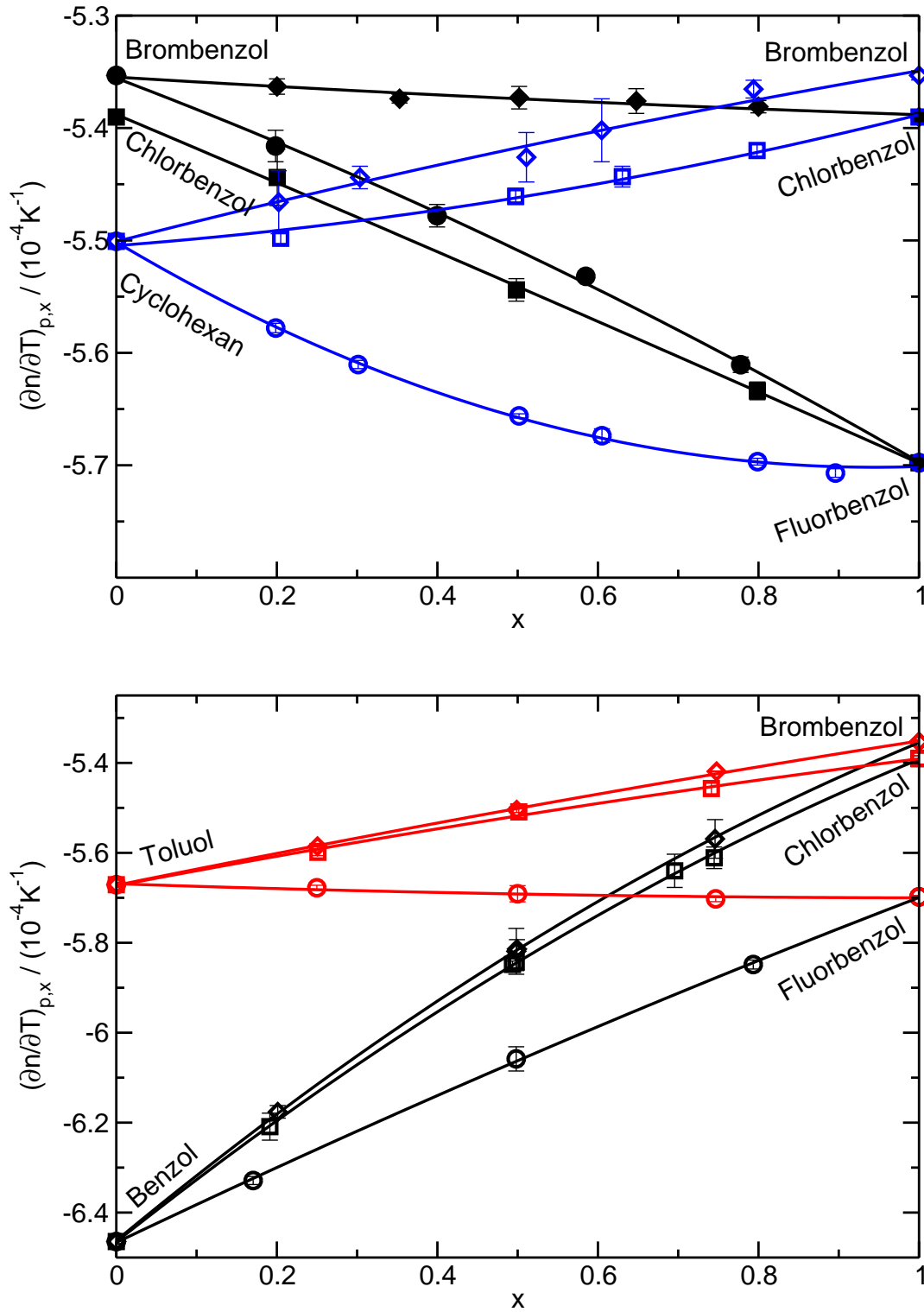


Abbildung 4.1: Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(x)$ für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Halogenbenzoldmischungen und der Halogenbenzole in Cyclohexan, Toluol und Benzol als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades.

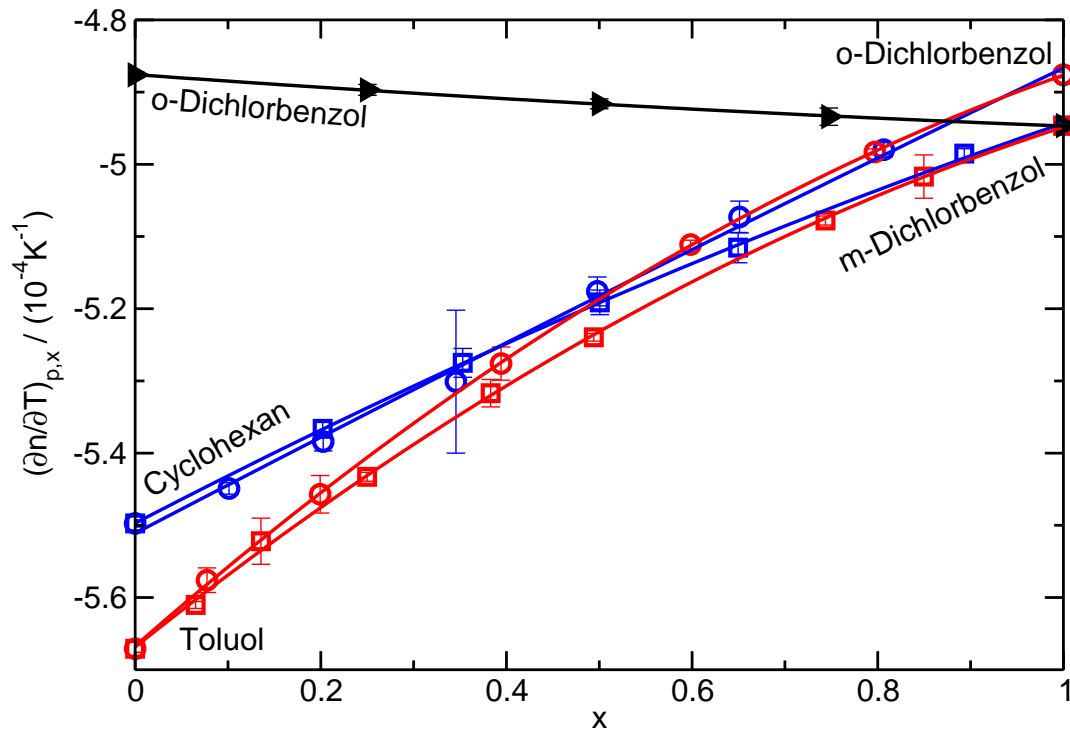


Abbildung 4.2: Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,x}(x)$ für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Mischungen von *o*-Dichlorbenzol und *m*-Dichlorbenzol in Cyclohexan und Toluol sowie der beiden Dichlorbenzol-Isomere ineinander als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades.

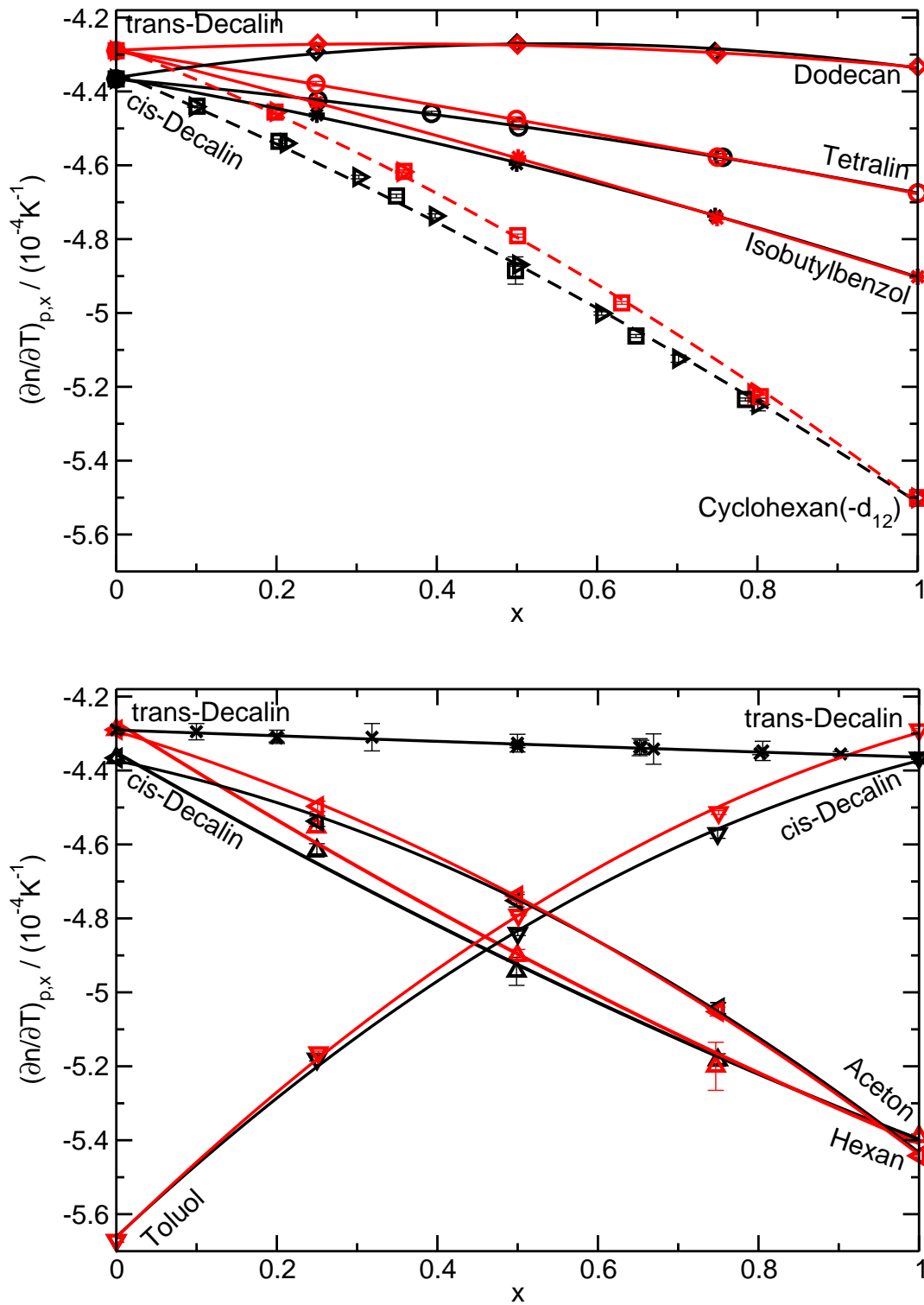


Abbildung 4.3: Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,x}(x)$ für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Mischungen acht verschiedener Lösungsmittel in *cis*-Decalin bzw. *trans*-Decalin als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades.

Komponente 1	Komponente 2	N	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(x) / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\sigma / 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Brombenzol	Benzol	6	$-6.462 + 1.481x - 0.374x^2$	0.003
Brombenzol	Cyclohexan	7	$-5.501 + 0.182x - 0.030x^2$	0.006
Brombenzol	Toluol	5	$-5.672 + 0.363x - 0.042x^2$	0.003
Chlorbenzol	Benzol	7	$-6.465 + 1.415x - 0.342x^2$	0.005
Chlorbenzol	Brombenzol	7	$-5.355 - 0.043x + 0.010x^2$	0.003
Chlorbenzol	Cyclohexan	6	$-5.505 + 0.054x + 0.062x^2$	0.004
Chlorbenzol	Toluol	5	$-5.673 + 0.339x - 0.056x^2$	0.005
Fluorbenzol	Benzol	5	$-6.467 + 0.850x - 0.083x^2$	0.004
Fluorbenzol	Brombenzol	6	$-5.356 - 0.271x - 0.071x^2$	0.003
Fluorbenzol	Chlorbenzol	5	$-5.388 - 0.302x - 0.008x^2$	0.003
Fluorbenzol	Cylohexan	8	$-5.502 - 0.424x + 0.225x^2$	0.003
Fluorbenzol	Toluol	5	$-5.669 - 0.060x + 0.028x^2$	0.003
<i>o</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	8	$-5.511 + 0.670x - 0.026x^2$	0.011
<i>o</i> -Dichlorbenzol	Toluol	7	$-5.667 + 1.130x - 0.339x^2$	0.003
<i>m</i> -Dichlorbenzol	<i>o</i> -Dichlorbenzol	5	$-4.876 - 0.092x + 0.021x^2$	0.001
<i>m</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	7	$-5.497 + 0.667x - 0.113x^2$	0.003
<i>m</i> -Dichlorbenzol	Toluol	9	$-5.669 + 1.027x - 0.307x^2$	0.005
<i>p</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	8	$-5.501 + 0.340x + 0.545x^2$	0.013
<i>p</i> -Dichlorbenzol	Toluol	7	$-5.671 + 1.042x - 0.498x^2$	0.001
Aceton	<i>cis</i> -Decalin	5	$-4.352 - 1.249x + 0.203x^2$	0.020
Aceton	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.269 - 1.369x + 0.229x^2$	0.028
Cyclohexan(-d ₁₂)	<i>cis</i> -Decalin	18	$-4.350 - 0.909x - 0.254x^2$	0.013
Cyclohexan(-d ₁₂)	<i>trans</i> -Decalin	12	$-4.282 - 0.823x - 0.409x^2$	0.012
Dodecan	<i>cis</i> -Decalin	5	$-4.363 + 0.339x - 0.313x^2$	0.005
Dodecan	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.289 + 0.101x - 0.147x^2$	0.002
Hexan	<i>cis</i> -Decalin	6	$-4.374 - 0.443x - 0.616x^2$	0.009
Hexan	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.294 - 0.649x - 0.496x^2$	0.006
Isobutylbenzol	<i>cis</i> -Decalin	5	$-4.364 - 0.377x - 0.162x^2$	0.003
Isobutylbenzol	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.289 - 0.551x - 0.064x^2$	0.003
Tetralin	<i>cis</i> -Decalin	6	$-4.366 - 0.199x - 0.109x^2$	0.002
Tetralin	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.289 - 0.364x - 0.024x^2$	0.002
Toluol	<i>cis</i> -Decalin	5	$-4.373 - 0.553x - 0.735x^2$	0.013
Toluol	<i>trans</i> -Decalin	5	$-4.298 - 0.615x - 0.750x^2$	0.011
<i>cis</i> -Decalin	<i>trans</i> -Decalin	14	$-4.291 - 0.078x + 0.005x^2$	0.004
1,6-Dibromhexan	Hexan	8	$-5.434 + 1.624x - 0.567x^2$	0.009

Tabelle 4.1: Quadratische Fitgleichungen an die Messungen des Kontrastfaktors $(\partial n / \partial T)_{p,x}(x)$ der untersuchten binären Mischungen für $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ und $T = 25 \text{ °C}$. x ist der Molenbruch der Komponente 1, N die Anzahl der Messwerte und σ die Standardabweichung der Anpassung.

4.2 Brechungsindex und Kontrastfaktor $(\partial n/\partial x)_{p,T}$

4.2.1 Brechungsindex bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Bestimmung des Brechungsindex n erfolgte einerseits mit einem Abbe-Refraktometer bei $T = 25^\circ\text{C}$. Andererseits wurde ein Abbemat zunächst ebenfalls bei 25°C verwendet. Nachdem jedoch nach Rücksprache mit dem Hersteller festgestellt wurde, dass dieser nur für 20°C korrekt kalibriert werden kann, wurden alle anschließenden Messungen nur noch bei 20°C durchgeführt und der Fehler der bei 25°C gemessenen Werte mit $\sigma_n = \pm 2 \times 10^{-4}$ doppelt so groß angenommen wie für die bei 20°C gemessenen Werte.

Um sowohl den Brechungsindex als auch die Kontrastfaktoren für unterschiedliche Temperaturen bestimmen zu können, wurde das Temperaturintervall bei der interferometrischen Messung von $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ so gewählt, dass alle benötigten Temperaturen eingeschlossen waren. So ist es einerseits möglich, $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ für alle gewünschten Temperaturen zu bestimmen. Andererseits kann mithilfe von $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ und dem gemessenen Brechungsindex $n(x_0, T_0)$ bei der Konzentration x_0 und Temperatur T_0 über

$$n(x_0, T) = n(x_0, T_0) + \int_{T=T_0}^T \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,x_0} (T') dT' \quad (4.1)$$

der Brechungsindex $n(x_0, T)$ für eine beliebige Temperatur T im Messintervall von $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ bestimmt werden.

Korrektur einer fehlerhaften Kalibrierung

An dieser Stelle soll noch angemerkt werden, dass aufgrund einer Fehlinformation der Abbemat in der Arbeitsgruppe zwischenzeitlich bei 25°C mit dem Kalibrierwert für Wasser bei 20°C kalibriert wurde (1-Punkt-Kalibrierung) und somit alle gemessenen Werte um ein $\Delta n = n(20^\circ\text{C}) - n(25^\circ\text{C})$ zu groß waren. Durch eine Messung von $(\partial n/\partial x)_{p,T}(x)$ von Wasser und Einsetzen in das Integral in Gleichung (4.1) konnte der Korrekturfaktor zu $\Delta n = 4.88 \times 10^{-4}$ (aus Referenz [86] erhält man $\Delta n = 4.9 \times 10^{-4}$) berechnet werden. Alle betroffenen Messwerte wurden um diesen Wert korrigiert. Außerdem wurde der Fehler der korrigierten Werte ebenfalls mit $\sigma_n = \pm 2 \times 10^{-4}$ statt $\pm 1 \times 10^{-4}$ in der Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt. Im Anhang B.1 sind die betroffenen Brechungsindizes gekennzeichnet.

4.2.2 Ergebnisse für den Brechungsindex bei $T = 25^\circ\text{C}$

Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements $(\partial n/\partial x)_{p,T}$ wurde der Brechungsindex sowohl der Mischungen als auch der Reinsubstanzen gemessen. In Abb. 4.4 - 4.6 ist der Brechungsindex n einiger Mischungen der verwendeten Lösungsmittel bei der Wellenlänge $\lambda = 632.8\text{ nm}$ und der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ gegen den Molenbruch x der ersten Komponente aufgetragen. Die Bedeutung der Symbole und Farben ist die gleiche wie in

den Abb. 4.1 - 4.3, d. h. die Farbe kennzeichnet die zweite Komponente und die Symbolform die erste Komponente der Mischung. An den Rändern der Graphen sind wieder die Mischungspartner benannt. Am rechten Rand ($x = 1$) ist die erste Komponente, am linken Rand ($x = 0$) ist die zweite Komponente genannt. Die eingezeichneten Linien sind quadratische Anpassungen an die Messwerte der Mischungen. Die gemessenen Brechungsindexwerte sind in Anhang B.1 aufgelistet. In Abb. 4.5 sind wiederum aus den Gründen der Übersichtlichkeit die Werte der Mischungen *p*-Dichlorbenzol/Cyclohexan und *p*-Dichlorbenzol/Toluol weggelassen. Die gemessenen Werte bis $x \approx 0.36$ liegen jeweils beinahe auf den Kurven der Mischungen mit den beiden anderen Isomeren des Dichlorbenzols, da sich die Isomere nur geringfügig im Brechungsindex unterscheiden.

In Tab. 4.2 sind die Ergebnisse der quadratischen Anpassungen für alle untersuchten binären Mischungen als Funktion des Molenbruchs x der ersten Komponente angegeben. Zusätzlich sind die Anzahl N der gemessenen Mischungen und die Standardabweichung σ aufgeführt. Letztere ist in der Größenordnung der Messgenauigkeit des Abbe-Refraktometers ($\sigma_n = 0.0005$) bzw. des Abbematen ($\sigma_n = 0.0001$). Somit kann angenommen werden, dass die Polynome zweiten Grades die Daten hinreichend gut beschreiben. Die Ableitung nach dem Molenbruch x des an die jeweilige Mischung angepassten Polynoms zweiter Ordnung liefert das Brechungsindexinkrement $(\partial n / \partial x)_{p,T}$.

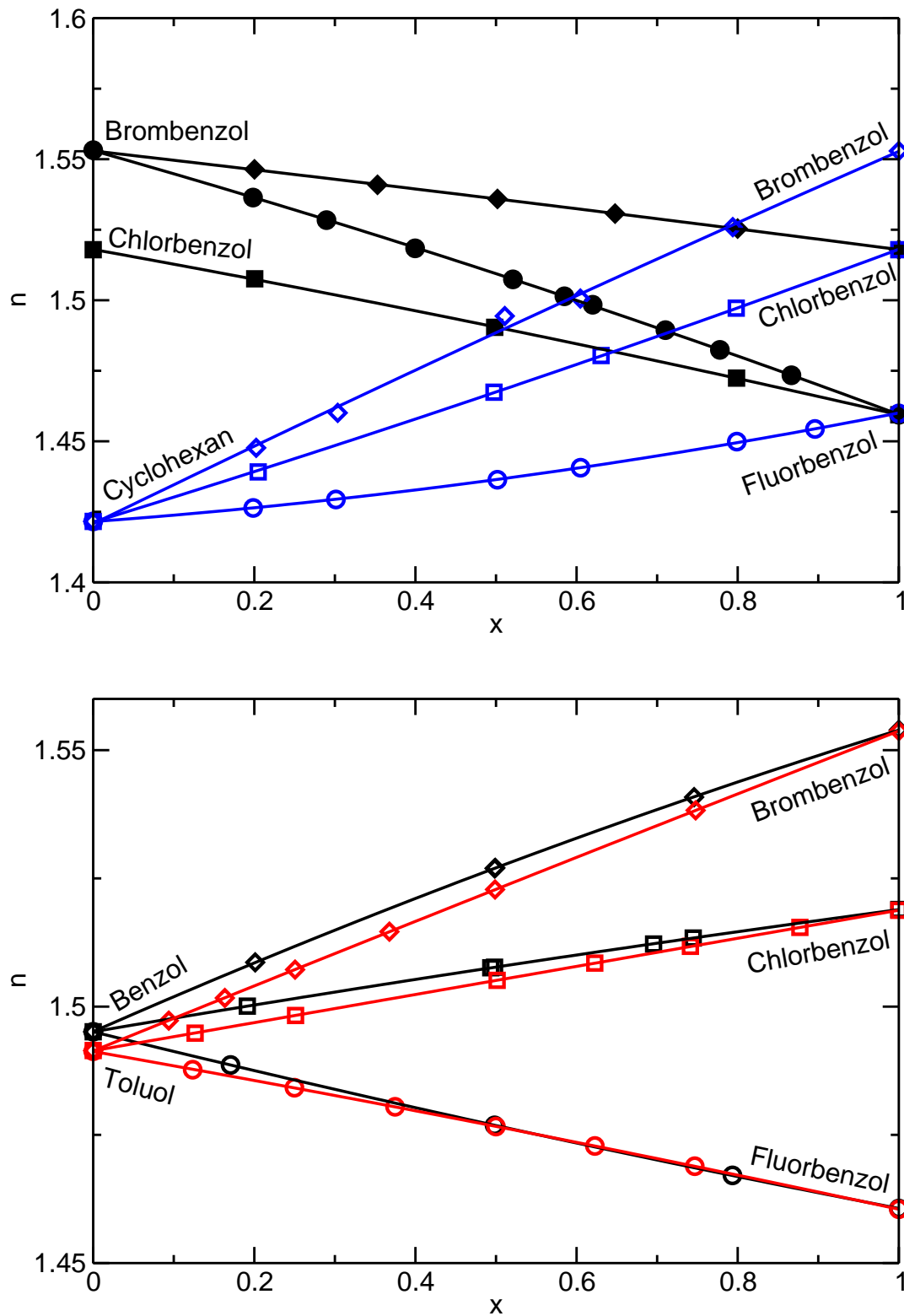


Abbildung 4.4: Brechungsindex n für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Halogenbenzolmischungen und der Halogenbenzole in Cyclohexan, Toluol und Benzol als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades.

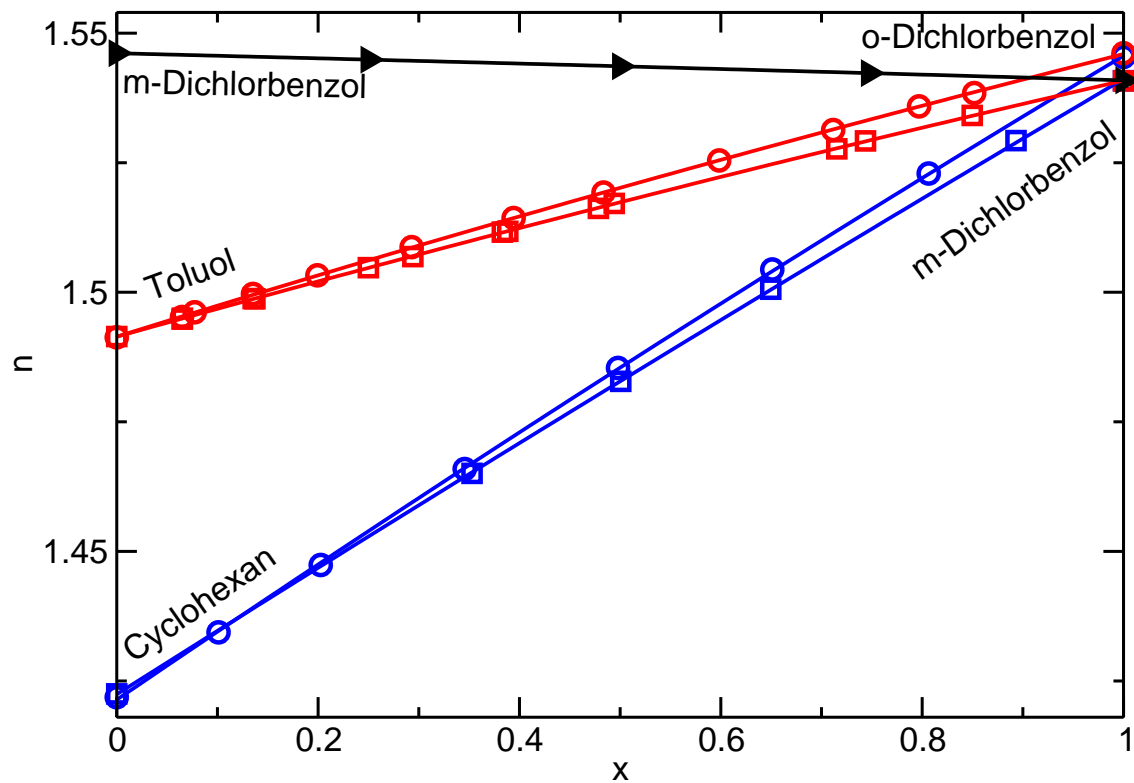


Abbildung 4.5: Brechungsindex n für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Mischungen von o -Dichlorbenzol und m -Dichlorbenzole in Cyclohexan und Toluol sowie der beiden Dichlorbenzol-Isomere ineinander als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Polynome zweiten Grades.

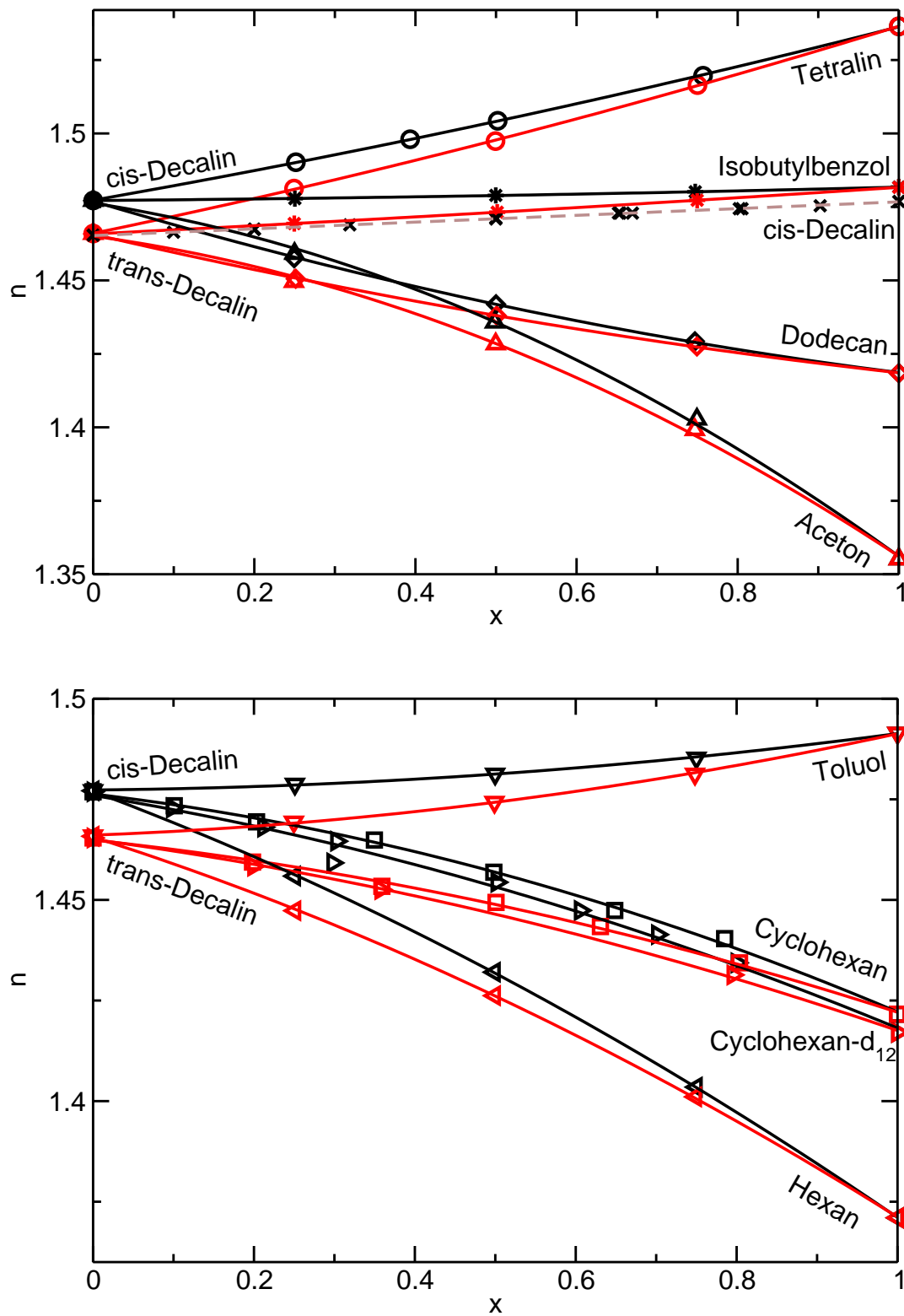


Abbildung 4.6: Brechungsindex n für die Wellenlänge 632.8 nm der binären Mischungen acht verschiedener Lösungsmittel in *cis*-Decalin bzw. *trans*-Decalin als Funktion des Molenbruchs x bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die eingezeichneten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln.

Komponente 1	Komponente 2	N	$n(x)$	σ
Brombenzol	Benzol	6	$1.4951 + 0.0690x - 0.0102x^2$	0.0001
Brombenzol	Cyclohexan	7	$1.4208 + 0.1389x - 0.0069x^2$	0.0021
Brombenzol	Toluol	8	$1.4914 + 0.0637x - 0.0013x^2$	0.0001
Chlorbenzol	Benzol	7	$1.4951 + 0.0266x - 0.0028x^2$	0.0000
Chlorbenzol	Brombenzol	7	$1.5529 - 0.0329x - 0.0021x^2$	0.0001
Chlorbenzol	Cyclohexan	6	$1.4213 + 0.0879x + 0.0088x^2$	0.0003
Chlorbenzol	Toluol	8	$1.4914 + 0.0274x - 0.0000x^2$	0.0000
Fluorbenzol	Benzol	5	$1.4951 - 0.0387x + 0.0042x^2$	0.0000
Fluorbenzol	Brombenzol	11	$1.5530 - 0.0810x - 0.0126x^2$	0.0002
Fluorbenzol	Chlorbenzol	5	$1.5180 - 0.0515x - 0.0071x^2$	0.0001
Fluorbenzol	Cyclohexan	8	$1.4215 + 0.0210x + 0.0175x^2$	0.0002
Fluorbenzol	Toluol	8	$1.4913 - 0.0277x - 0.0031x^2$	0.0001
<i>o</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	8	$1.4214 + 0.1321x - 0.0079x^2$	0.0003
<i>o</i> -Dichlorbenzol	Toluol	13	$1.4914 + 0.0603x - 0.0058x^2$	0.0001
<i>m</i> -Dichlorbenzol	<i>o</i> -Dichlorbenzol	5	$1.5461 - 0.0048x - 0.0004x^2$	0.0000
<i>m</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	6	$1.4224 + 0.1228x - 0.0041x^2$	0.0002
<i>m</i> -Dichlorbenzol	Toluol	15	$1.4914 + 0.0544x - 0.0050x^2$	0.0001
<i>p</i> -Dichlorbenzol	Cyclohexan	11	$1.4226 + 0.1165x + 0.0268x^2$	0.0006
<i>p</i> -Dichlorbenzol	Toluol	12	$1.4914 + 0.0562x - 0.0068x^2$	0.0001
Aceton	<i>cis</i> -Decalin	5	$1.4763 - 0.0422x - 0.0780x^2$	0.0013
Aceton	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4651 - 0.0374x - 0.0716x^2$	0.0013
Cyclohexan	<i>cis</i> -Decalin	8	$1.4763 - 0.0236x - 0.0306x^2$	0.0007
Cyclohexan	<i>trans</i> -Decalin	7	$1.4649 - 0.0212x - 0.0216x^2$	0.0006
Cyclohexan-d ₁₂	<i>cis</i> -Decalin	10	$1.4760 - 0.0331x - 0.0247x^2$	0.0017
Cyclohexan-d ₁₂	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4650 - 0.0269x - 0.0206x^2$	0.0005
Dodecan	<i>cis</i> -Decalin	5	$1.4769 - 0.0819x + 0.0236x^2$	0.0003
Dodecan	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4657 - 0.0634x + 0.0163x^2$	0.0002
Hexan	<i>cis</i> -Decalin	5	$1.4770 - 0.0750x - 0.0309x^2$	0.0002
Hexan	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4656 - 0.0637x - 0.0308x^2$	0.0003
Isobutylbenzol	<i>cis</i> -Decalin	5	$1.4772 + 0.0022x + 0.0023x^2$	0.0001
Isobutylbenzol	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4658 + 0.0136x + 0.0023x^2$	0.0000
Tetralin	<i>cis</i> -Decalin	6	$1.4773 + 0.0483x + 0.0108x^2$	0.0002
Tetralin	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4660 + 0.0566x + 0.0139x^2$	0.0002
Toluol	<i>cis</i> -Decalin	5	$1.4773 + 0.0018x + 0.0122x^2$	0.0002
Toluol	<i>trans</i> -Decalin	5	$1.4661 + 0.0075x + 0.0177x^2$	0.0002
<i>cis</i> -Decalin	<i>trans</i> -Decalin	14	$1.4653 + 0.0114x + 0.0001x^2$	0.0001
1,6-Dibromhexan	Hexan	12	$1.3705 + 0.1753x - 0.0424x^2$	0.0011

Tabelle 4.2: Quadratische Fitgleichungen $n(x)$ an die gemessenen Brechungsindizes n der untersuchten binären Mischungen für $\lambda = 633 \text{ nm}$ und $T = 25^\circ \text{C}$. x ist der Molenbruch der Komponente 1, N die Anzahl der Messwerte und σ die Standardabweichung der Anpassung.

5 Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten

In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung des Soret-Koeffizienten aus einzelnen Beiträgen, welche aufgrund früherer experimenteller Ergebnisse separiert werden konnten, untersucht. Zunächst wird ein Überblick über den bisherigen Stand der Forschung gegeben. Danach wird eine neu entwickelte mikroskopisch-statistische Theorie zur Beschreibung des *Isotopenbeitrags* präsentiert. Diese Theorie beschreibt jedoch nicht nur den Isotopenbeitrag in echten Isotopenmischungen. Vielmehr beschreibt sie einen *Pseudo*-Isotopenbeitrag, welcher einen allgemeinen Beitrag des Soret-Koeffizienten darstellt und durch die Massen und die Massenverteilung der Moleküle erklärt werden kann. In dieser Arbeit wird jedoch weiterhin ausschließlich der Begriff des Isotopenbeitrags (Isotopeneffekts) verwendet, da dieser historisch zunächst dafür geprägt wurde und im Spezialfall auch reine Isotopenmischungen beschreibt. Im Anschluss werden die Aussagen dieser Theorie mit den experimentellen Ergebnissen systematischer Messungen an der homologen Reihe der Halogenbenzole und weiteren Lösungsmitteln verglichen. Abschließend werden noch Literaturdaten im Rahmen der vorgestellten Theorie behandelt.

5.1 Spezielle Grundlagen

Im Gegensatz zu Gasmischungen existiert noch keine befriedigende mikroskopische Theorie für die Thermodiffusion in Flüssigkeiten, welche konkrete Aussagen über den Soret-Koeffizienten S_T einer experimentell noch nicht untersuchten Mischung erlaubt. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Erkenntnisse über den Soret-Koeffizienten gegeben. Zunächst wird die aus experimentellen Ergebnissen gewonnene Struktur des Soret-Koeffizienten für gasförmige und flüssige Mischungen beschrieben. Im Anschluss wird eine kurze Zusammenfassung einer Theorie des Soret-Effekts in molekularen Flüssigkeiten gegeben. Deren Ausgangspunkt ist die Arbeit von Bearman und Kirkwood [90], welche von Morozov [91] überarbeitet wurde. Die Anwendung dieser Theorie auf einen der additiven Beiträge (chemischer Beitrag) des Soret-Koeffizienten [91] wird abschließend präsentiert.

5.1.1 Experimentelle Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten

Da es selbst für binäre Flüssigkeitsmischungen noch immer nur bedingt möglich ist, genaue Vorhersagen über die Größe des Soret-Koeffizienten oder auch nur dessen Vorzeichen aus molekularen Parametern der Lösungsmittel zu treffen, werden im folgenden

Abschnitt experimentelle Ergebnisse vorgestellt, anhand derer Aussagen über die Struktur des Soret-Koeffizienten gemacht werden konnten. Zunächst wird dabei die Situation in Gasen betrachtet, da in diesem Fall die Situation etwas besser aussieht.

5.1.1.1 Isotopeneffekt in gasförmigen Isotopenmischungen

Nachdem der Effekt der Thermodiffusion in Gasmischungen von Enskog [7–9] und Chapman [10–13] vorhergesagt wurde, lieferten Chapman und Dootson [14] den experimentellen Nachweis. Sowohl die theoretische [92] als auch die experimentelle Sichtweise [93] werden in der Literatur ausführlich beschrieben. Eine gute Zusammenfassung der Entwicklung für verdünnte und später auch für Gase höherer Dichte mit entsprechenden Literaturverweisen ist in Ref. [31] zu finden. Hier sollen jedoch nur kurz die Ergebnisse von Isotopenmischungen mehratomiger Moleküle vorgestellt werden, da auf ihrer Grundlage eine allgemeine Struktur des Soret-Koeffizienten vorgeschlagen wurde.

Schirdewahn [94] verwendete zur Beschreibung des Thermodiffusionsfaktors in Wasserstoff-Isotopenmischungen den Ansatz

$$\alpha_T = a_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + b_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}, \quad (5.1)$$

welcher ursprünglich von Waldmann [95] entwickelt wurde. Der Thermodiffusionsfaktor α_T setzt sich dabei aus zwei additiven Beiträgen zusammen, deren Ursprung in den Differenzen der Massen bzw. Trägheitsmomente liegt.

5.1.1.2 Isotopeneffekt in binären Flüssigkeitsmischungen

Erste systematische Untersuchungen zum Isotopeneffekt in binären Flüssigkeiten wurden von Rutherford [96–100] und Ma und Beyerlein [101] ab den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts durchgeführt. Die Autoren untersuchten mithilfe von Thermo-gravitationssäulen binäre Mischungen, bei denen sich die Substanzen nur durch Isotopensubstitutionen einzelner Molekülbausteine unterschieden. Untersucht wurde, jedoch jeweils nur bei einer Konzentration, der Effekt der Isotopensubstitutionen von Kohlenstoff und Wasserstoff in Cyclohexan- [96] und Benzol-Mischungen [96, 97, 99–101], von Wasserstoff in Methanol-Mischungen [101], von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenstoffdisulfid-Mischungen [96, 98] sowie von Halogenatomen (Chlor und Brom) in Halogenalkan-Mischungen [96] auf den Thermodiffusionsfaktor α_T . Analog zu den Ergebnissen in Gasen (Gl. (5.1)) konnte Rutherford [97–100] zeigen, dass α_T sowohl von der Molmassendifferenz als auch von der Differenz der Trägheitsmomente abhängt und wiederum als

$$\alpha_T = C_m \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + C_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (5.2)$$

geschrieben werden kann, wobei C_m und C_I empirische, systemabhängige Parameter sind.

Erste systematische konzentrationsabhängige Messungen des Isotopeneffekts wurden von Debuschewitz und Köhler [30, 102] an dem System Benzol/Cyclohexan vorgenommen. Da es sich dabei jedoch um unterschiedliche Substanzen handelt, wurde nicht

der Isotopeneffekt direkt beobachtet. Durch Vergleich der Ergebnisse von unterschiedlich substituierten Komponenten in verschiedenen Mischungen zogen die Autoren Rückschlüsse auf den *Isotopenbeitrag* und einen weiteren *chemischen Beitrag*. Der Soret-Koeffizient der Mischungen kann somit durch folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$S_T = S_T^0 + a_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} + b_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} . \quad (5.3)$$

Die beiden letzten Terme sind die bereits von Rutherford gefundenen Beiträge für Isotopenmischungen, die von den Massen- und Trägheitsmomentdifferenzen stammen. Zusätzlich beschreibt der additive chemische Beitrag S_T^0 die unterschiedliche Chemie der beiden Komponenten und verschwindet im Fall von reinen Isotopenmischungen. Während die Isotopenbeiträge konzentrationsunabhängig sind, beinhaltet der chemische Beitrag die Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten.

Motiviert von diesen Ergebnissen untersuchten Wittko und Köhler [31–33, 103] den Einfluss isotopensubstituierter Substanzen in binären Mischungen auf die Thermodiffusion, indem sie Substanzen einerseits mit protoniertem Cyclohexan und andererseits mit perdeutertem Cyclohexan untersuchten. Sie fanden einen für alle Mischungen konstanten, konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt und konnten zeigen, dass der Soret-Koeffizient durch eine etwas modifizierte Version von Gl. (5.3)

$$S_T = \alpha(x)\beta(T) + a_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} + b_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 I_2} \quad (5.4)$$

beschrieben werden kann, wobei $\alpha(x)\beta(T) = S_T^0$ dem chemischen Beitrag entspricht und sowohl die Konzentrations- als auch die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten beschreibt. Allen obigen Gleichungen gemein ist die Tatsache, dass die Koeffizienten vor den Differenztermen des Isotopenbeitrags empirisch und für jedes System bisher neu bestimmt werden mussten. Es existierte jedoch keine theoretische Herleitung dieser Koeffizienten.

5.1.2 Statistisch-mechanische Theorie

In diesem Abschnitt wird eine statistisch-mechanische Theorie vorgestellt, mit deren Hilfe eine allgemeine Beziehung für den Soret-Koeffizienten hergeleitet werden kann. Die Herleitung orientiert sich an Ref. [91] und kann dort im Detail nachgelesen werden.

5.1.2.1 Treibende Kraft der Diffusion und Thermodiffusion

Schaut man sich die Bewegung von einzelnen Teilchen in Flüssigkeitsmischungen an, so versucht man eine Kraft zu finden, welche eben diese verursacht. Im Fall der Diffusion ist die treibende thermodynamische Kraft der Gradient des chemischen Potentials $\nabla\mu$ [104, 105]:

$$\vec{F}_D = -\nabla\mu . \quad (5.5)$$

Betrachtet man ein System, welches zunächst aus zwei räumlich inhomogen verteilten Substanzen besteht ($\nabla\mu \neq 0$), so findet Diffusion (Mischung der Substanzen) statt, bis

sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand mit gleichförmiger Verteilung der Temperatur und des chemischen Potentials einstellt [104, 105].

Gl. (5.5) drückt aus, dass die treibende thermodynamische Kraft vollständig durch die Gleichgewichtseigenschaften des Systems bestimmt wird. Das heisst jedoch nicht, dass die Diffusion selbst ein Gleichgewichtsphänomen ist [91].

Im Falle der Thermodiffusion existiert jedoch anstatt der Bedingungen des thermischen und chemischen Gleichgewichts nur die schwächere Bedingung des mechanischen Gleichgewichts $p = \text{const.}$, d. h. der Druck im System ist konstant. Zur Bestimmung der treibenden Kraft für die Thermodiffusion F_T in einer ähnlich kompakten Form existiert nach Morozov [91] seit mehr als 50 Jahren eine Lösung, welche im folgenden Abschnitt behandelt wird.

5.1.2.2 Bearman-Kirkwood Ansatz

Im Folgenden wird der von Morozov aufgegriffene Ansatz von Bearman und Kirkwood [90] vorgestellt, welcher im Detail in der Veröffentlichung von Morozov [91] nachgelesen werden kann. Dessen wichtigster Startparameter ist der Partialdruck p_i der Komponente i in einer binären Flüssigkeitsmischung. Dieser kann als der Anteil des Drucks angesehen werden, den eine der beiden Teilchensorten auf die Behälterwand ausübt. Der Gesamtdruck setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten zusammen:

$$p = p_1 + p_2 . \quad (5.6)$$

Auf dieser Eigenschaft aufbauend lassen sich die wichtigsten Resultate der Theorie von Bearman und Kirkwood [90] beschreiben. Nach den Autoren kann die treibende thermodynamische Kraft $F_T^{(i)}$ der Komponente i als Summe eines Gleichgewichtsterms $F_{eq}^{(i)}$ und eines Nichtgleichgewichtsterms $F_{noneq}^{(i)}$ geschrieben werden:

$$\vec{F}_T^{(i)} = \vec{F}_{eq}^{(i)} + \vec{F}_{noneq}^{(i)} . \quad (5.7)$$

$F_{eq}^{(i)}$ ist ausschließlich durch Gleichgewichtseigenschaften des Systems bestimmt und kann nach Bearman und Kirkwood [90] und Morozov [91] geschrieben werden als

$$\vec{F}_{eq}^{(i)} = -\frac{1}{n_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{p,c} \nabla T , \quad (5.8)$$

wobei n_i die Teilchenzahldichte der entsprechenden Komponente ist. Der Gleichgewichtsanteil der treibenden Kraft ist somit proportional zum Gradienten des Partialdrucks bei konstantem Druck (Bedingung für mechanisches Gleichgewicht) und konstantem Gewichtsbruch der Komponenten (Bedingung für die Abwesenheit von Diffusion).

Im Gegensatz zum oben hergeleiteten Gleichgewichtsanteil der treibenden Kraft der Thermodiffusion ist es nach Morozov [91] dagegen um einiges schwieriger einen allgemeingültigen Ausdruck für den Nichtgleichgewichtsanteil $\vec{F}_{noneq}^{(i)}$ zu finden. Daher wurde er in der weiteren Betrachtung von Morozov [91] vorerst nicht mehr beachtet. Der

Nichtgleichgewichtsanteil sollte durch eine *kinetische* Theorie beschrieben werden und eine untergeordnete Rolle spielen [91].

Für verdünnte Lösungen, d. h. für eine sehr niedrig konzentrierte Komponente 1 konnte Morozov [91] zeigen, dass auch der Soret-Koeffizient dieser Komponente durch den Partialdruck bzw. dessen Temperaturabhängigkeit ausgedrückt und allgemein als

$$S_T = \frac{1}{n_1 k_B T} \left(\frac{\partial p_1}{\partial T} \right)_{p, c_1 \rightarrow 0} \quad (5.9)$$

geschrieben werden kann, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Da der Partialdruck in Flüssigkeitsmischungen jedoch keine gut experimentell bestimmte Größe und Gl. (5.9) daher unpraktisch ist, führt Morozov an dieser Stelle den Kompressibilitätsfaktor Z_i ein. Für eine reine Flüssigkeit i gibt dieser das Verhältnis des Drucks zum Druck seines idealen Gases an:

$$Z_i = p / (n_i k_B T) . \quad (5.10)$$

Als Ergebnis für den Soret-Koeffizienten erhält man somit

$$S_T = \frac{1}{n_2 T} \left(\frac{\partial (n_2 T \{Z_{12} - Z_2\})}{\partial T} \right)_p , \quad (5.11)$$

wobei Z_{12} der Kompressibilitätsfaktor der gelösten Komponente 1 im Lösungsmittel (Komponente 2) und Z_2 der Kompressibilitätsfaktor des Lösungsmittels ist. Dieser Ausdruck stellt die Basis für die folgenden Betrachtungen dar.

5.1.2.3 Chemischer Beitrag des Soret-Koeffizienten

Morozov [91] konnte im Rahmen seiner Betrachtung des chemischen Beitrags des Soret-Koeffizienten zeigen, dass der Soret-Koeffizient als Summe zweier Beiträge geschrieben werden kann.

$$S_T = S_T^{mg} + S_T^E = S_T^{mg} - \frac{\delta V_1}{2RT\beta_T} \left[\alpha_p + \frac{\beta'_T}{\beta_T} - \frac{\delta V'_1}{\delta V_1} \right]_p , \quad (5.12)$$

wobei R die Gaskonstante, δV_1 der „Defekt“ des molaren Volumens V_1 der gelösten Substanz, $\alpha_p = -(\partial \ln n / \partial T)_p$ der thermische Ausdehnungskoeffizient und β_T die isotherme Kompressibilität des Lösungsmittels ist. V'_1 und β'_T ist jeweils die Ableitung der entsprechenden Größe nach der Temperatur. Der erste Term S_T^{mg} beschreibt dabei eine hypothetische Mischung mit verschwindendem Defekt des molaren Volumens $\delta V_1 = 0$ und ist nur von Eigenschaften der reinen Substanzen abhängig. Dagegen beinhaltet der zweite Term S_T^E alle Exzess-Eigenschaften und beschreibt somit alle Mischungseffekte.

5.2 Mikroskopisch-statistische Theorie

Bis heute gibt es keine Theorie des Isotopeneffekts, welche Aussagen über die Koeffizienten a_M und b_I in Gl. (5.4) treffen kann. Im folgenden Abschnitt wird eine theoretische

Herleitung vorgestellt, die von Morozov vorgeschlagen wurde und anhand der Messergebnisse überprüft werden soll. Diese Theorie wurde zusammen mit den zugehörigen experimentellen Ergebnissen in Ref. [106] veröffentlicht und soll im Folgenden Schritt für Schritt wiedergegeben werden.

Als Ausgangspunkt der theoretischen Beschreibung des Isotopenbeitrags dient die bereits oben zusammengefasste Vorstellung von Bearman und Kirkwood [90], wonach der Ursprung der für die thermodynamischen Beiträge des Soret-Effekts verantwortlichen Kräfte in den Gradienten der Partialdrücke liegt. Der von diesen beiden Autoren übernommene und von Morozov korrigierte Ansatz [91] ist in Gl. (5.9) zu sehen. Dabei werden die Moleküle als unstrukturierte, attraktive harte Kugeln angenommen und die beiden additiven Beiträge der sterischen Abstoßung und der attraktiven Wechselwirkung werden berücksichtigt [91].

Zusätzlich muss im Fall komplexer, mehratomiger organischer Moleküle ein weiterer Beitrag, der Isotopenbeitrag, beachtet werden. Um diesen zu verstehen, sollen einzelne organische Moleküle, welche aus \mathcal{N} -Atomen aufgebaut sind, betrachtet werden. Die Moleküle besitzen $3\mathcal{N}$ Freiheitsgrade: 3 translatorische, 3 rotatorische und $3\mathcal{N} - 6$ vibratorische. In der Gasphase entsprechen die ersten sechs Freiheitsgrade der Translations- bzw. Rotationsbewegung. In der kondensierten Phase (fest oder flüssig) befinden sich die Moleküle jedoch in einem „transienten Käfig“, bestehend aus den sie umgebenden Molekülen. Daher sind sie harmonischen Rückstellkräften [107, 108] ausgesetzt, ähnlich den $3\mathcal{N} - 6$ internen Schwingungen. Die daraus folgenden translatorischen und rotatorischen Oszillationen der Moleküle spielen eine entscheidende Rolle für den Soret-Effekt.

Um den Einfluss dieser Oszillationen genauer zu untersuchen, soll zunächst ein Festkörper, bestehend aus zwei verschiedenen Sorten von Molekülen, betrachtet werden. Diese können aufgrund der sie umgebenden Moleküle nicht frei rotieren, sondern erfahren nur gehinderte Rotationen, die sogenannten *Librationen*. Die gemittelte Energie eines solchen quantenmechanischen harmonischen Oszillators der Frequenz ν ist gegeben durch:

$$\langle E_{osc} \rangle = \frac{h\nu}{2} \coth \frac{h\nu}{2k_B T} , \quad (5.13)$$

wobei h die Planck-Konstante und $k_B T$ die thermische Energie ist. Im Fall hoher Temperaturen oder kleiner Oszillationsfrequenzen ($h\nu / (2k_B T) \ll 1$) geht Gl. (5.13) in den klassischen Ausdruck $\langle E_{osc} \rangle = k_B T$ über. Die Energie ist in diesem Fall gleichmäßig auf die Teilchen jeder Sorte verteilt. Eine Umordnung der Teilchen ist energetisch nicht von Vorteil. Für den Fall $h\nu / (2k_B T) \leq 1$ jedoch wird die Oszillator-Energie frequenzabhängig und eine Wanderung der schwereren Teilchen zur kalten Seite kann die Energie der Mischung erniedrigen. Genau dies ist der Fall in Flüssigkeiten, in denen Moleküle translatorische Freiheitsgrade besitzen und Librationsbewegungen ausführen, welche mit solchen in Festkörpern vergleichbar sind.

Um diesen Effekt verständlicher zu machen, soll hier nur der einfache Fall betrachtet werden, in welchem die Kraftkonstante K als fest angenommen wird und nur eine Variation der Masse und der Trägheitsmomente und daraus folgend eine Variation der Vibrations- und Librationsfrequenzen ν (Gl. (5.19)) erlaubt wird. Zur Vereinfachung beschränkt sich die Betrachtung zunächst auf die translatorischen Oszillationen mit

$\nu = (2\pi)^{-1}(K/M)^{1/2}$, wobei die gleichen Argumente natürlich auch für die libratorischen Freiheitsgrade gelten. Im Folgenden soll ein schweres Molekül der Masse M_2 von der warmen Seite (T_2) zur kalten Seite (T_1) und gleichzeitig ein leichtes Teilchen der Masse $M_1 < M_2$ in umgekehrter Richtung gebracht werden. Aufgrund der Volumenerhaltung müssen beide Prozesse gleichzeitig betrachtet werden.

Am anschaulichsten ist der Extremfall, in dem das schwere Teilchen durch den klassischen Grenzfall $h\nu \ll k_B T$ beschrieben werden kann, und die gemittelte Oszillationsenergie $\langle E_{osz} \rangle = k_B T$ besitzt. Für das leichtere Teilchen soll der andere Extremfall, $h\nu \gg k_B T$, angenommen werden, in dem höhere Oszillatorzustände nicht besetzt werden können und sich Gl. (5.13) zur temperaturunabhängigen Grundzustandsenergie $\langle E_{osz} \rangle = h\nu/2$ vereinfacht. Durch Verschieben des schweren Teilchens gewinnt das System die Energie $k_B (T_2 - T_1)$, während die Verschiebung des leichteren Moleküls keinerlei Energie kostet. Somit ist der Gesamtprozess energetisch von Vorteil. Eine allgemeine Betrachtung für den Fall $h\nu \leq 2k_B T$ durch lineare Expansion der Gl. (5.13) und für kleine Massen- (bzw. Trägheitsmoment-) und Temperaturunterschiede liefert einen Energiegewinn durch Teilchenaustausch im Fall translatorischer Oszillationen von

$$\Delta E = \frac{k_B T}{3} \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right)^2 \frac{M_2 - M_1}{\bar{M}} \frac{T_2 - T_1}{\bar{T}}, \quad (5.14)$$

wobei \bar{M} und \bar{T} die mittlere Masse und mittlere Temperatur sind. Für den Beitrag der Librationen erhält man einen analogen Ausdruck.

Neben diesem thermodynamischen Mechanismus existiert jedoch noch ein kinetischer Mechanismus der Thermodiffusion, welcher unabhängig von einem Energiegewinn durch Relativbewegung der Moleküle ist. Dazu kann man binäre Mischungen in der Gasphase betrachten, in der die Teilchen klassisch frei rotieren können. Obwohl die Moleküle weder Librationen noch Vibrationen ausführen, ist der Soret-Effekt messbar. Die Ursache des Soret-Effekts in gasförmigen Mischungen sind Streuvorgänge, d. h. Kollisionen zwischen den Molekülen. Der dominierende Mechanismus der Thermodiffusion in der Gasphase ist also kinetischen Ursprungs. In Flüssigkeiten können beide Mechanismen gleichzeitig vorliegen.

Im Folgenden wird jedoch nur der thermodynamische Ansatz betrachtet, der in geschlossener Form gelöst werden kann. Dabei wird sich an dieser Stelle auf die Betrachtung der Librationen beschränkt, da die Ergebnisse analog auf die Translationsoszillationen übertragen werden können.

Aus Gl. (5.13) folgt für den Beitrag der Librationen zur freien Energie einer *reinen* Flüssigkeit in quasi-harmonischer Näherung [109]:

$$F^{lib} = N k_B T \sum_{i=1}^3 \ln \left(2 \sinh \frac{h\nu_i}{2k_B T} \right), \quad (5.15)$$

wobei N die Anzahl der Moleküle und $\nu = c\tilde{\nu}_i$ (mit der Lichtgeschwindigkeit c) die Librationsfrequenzen sind. Diese sind im Fern-Infrarot-Absorptionsspektrum beobachtbar und gemessene Werte für $\tilde{\nu}_i$ liegen in der Größenordnung $\tilde{\nu} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ [110]. Innerhalb

der quasiharmonischen Näherung hängen die Librationsfrequenzen nicht explizit von der Temperatur ab, so dass $(\partial\nu_i/\partial T)_V = 0$ gilt [111]. Ihre Volumenableitung kann über den sogenannten Pseudo-Grüneisen-Parameter Γ_i ausgedrückt werden [112]:

$$\Gamma_i = -\frac{V}{\nu_i} \left(\frac{\partial\nu_i}{\partial V} \right)_T . \quad (5.16)$$

Der Grüneisen-Parameter stammt ursprünglich aus der Festkörperphysik und beschreibt die Abhängigkeit der Frequenz von Phononen von der relativen Volumenänderung. In Flüssigkeiten spricht man daher von Pseudo-Grüneisen-Parameter. Aus den Gleichungen (5.15) und (5.16) erhält man den Beitrag der Librationsbewegungen zum Druck:

$$p^{lib} = -\frac{\partial F^{lib}}{\partial V} = nk_B T \sum_{i=1}^3 \Gamma_i \xi_i \coth \xi_i . \quad (5.17)$$

Hier ist $n = N/V$ die Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen und $\xi_i = h\nu_i / (2k_B T)$. Durch Einsetzen der oben erwähnten Librationsfrequenzen ergibt sich für letzten Parameter $\xi_i \leq 1$. Der Druck kann nun über den Kompressibilitätsfaktor (Gl. (5.10)) ausgedrückt werden. Durch die Reihenentwicklung $\coth x = 1/x + x/3$ erhält man den Kompressibilitätsfaktor für die Librationen Z^{lib} in der Form

$$Z^{lib} = \frac{p^{lib}}{nk_B T} \approx \sum_{i=1}^3 \Gamma_i \left(1 + \frac{\xi_i^2}{3} \right) . \quad (5.18)$$

Der quadratische Term ist auch als Hochtemperatur-Quantenkorrektur von Herzfeld und Teller bekannt [113]. Eben dieser Ausdruck ist verantwortlich für den hier untersuchten Effekt.

Als nächstes wird der Fall einer verdünnten Lösung betrachtet, in der Komponente 1 in niedriger Konzentration in Komponente 2 (Lösungsmittel) gelöst ist. Im einfachsten Fall kann für die Librationsfrequenzen

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{I}} , \quad (5.19)$$

angenommen werden, wobei die Kraftkonstante K eine Eigenschaft des Umgebungsmediums (Lösungsmittels) ist und I das Trägheitsmoment des librierenden Moleküls. Aus der Tatsache, dass in einem unendlich verdünnten System auch die zweite Komponente nur das K des Umgebungsmediums „sieht“ folgt mit Gl. (5.16)

$$\Gamma_{1,i} = \Gamma_{2,i}, \quad \frac{\nu_{1,i}}{\nu_{2,i}} = \sqrt{\frac{I_{2,i}}{I_{1,i}}} . \quad (5.20)$$

Im Folgenden muss zwischen dem Kompressibilitätsfaktor Z_2 der reinen zweiten Komponente und Z_{12} der gelösten Komponente 1 im Lösungsmittel 2 unterschieden werden. Während Z_2 nur von Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle abhängt (siehe linke Seite von Gl. (5.18)), hängt $Z_{12} = p_1 / (n_1 k_B T)$ von charakteristischen Eigenschaften wie

Größe und Wechselwirkungspotentialen beider Moleküle ab. Somit werden zwei Indizes zur Beschreibung des Kompressibilitätsfaktors der gelösten Komponente benötigt.

Bildet man nun die Differenz der Kompressibilitätsfaktoren nach Gl. (5.18) unter Berücksichtigung von Gl. (5.20), so erhält man

$$Z_{12}^{lib} - Z_2^{lib} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \Gamma_{2,i} \xi_{2,i}^2 \left(\frac{\xi_{1,i}^2}{\xi_{2,i}^2} - 1 \right). \quad (5.21)$$

Aus Gl. (5.20) folgt für den Quotienten in der Klammer

$$\frac{\xi_{1,i}^2}{\xi_{2,i}^2} = \frac{I_{2,i}}{I_{1,i}}, \quad (5.22)$$

so dass die Differenz der Kompressibilitätsfaktoren als

$$Z_{12}^{lib} - Z_2^{lib} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \Gamma_{2,i} \xi_{2,i}^2 \left(\frac{I_{2,i}}{I_{1,i}} - 1 \right) \quad (5.23)$$

geschrieben werden kann. Dieser Ausdruck bestimmt nach Gl. (5.11) den zusätzlichen Librationsbeitrag zum Soret-Effekt [91]:

$$S_T^{lib} = \frac{1}{n_2 T} \left[\frac{\partial (n_2 T \{Z_{12}^{lib} - Z_2^{lib}\})}{\partial T} \right]_p. \quad (5.24)$$

Durch Ausführen der Temperaturableitung mithilfe der Gl. (5.16) und unter Verwendung von Gl. (5.20) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = -\partial (\ln n_2) / \partial T$ des Lösungsmittels, erhält man für den Librations-Beitrag des Soret-Koeffizienten den Ausdruck

$$S_T^{lib} = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \Gamma_{2,i} \xi_{2,i}^2 \left(\frac{I_{2,i}}{I_{1,i}} - 1 \right) \left[\alpha (2\Gamma_{2,i} + 1) - \left(\frac{\partial \ln \Gamma_{2,i}}{\partial T} \right)_p + T^{-1} \right]. \quad (5.25)$$

Zur Vereinfachung des abgeleiteten Ausdrucks wird zusätzlich angenommen, dass die Werte des Pseudo-Grüneisen-Parameters für alle Librationsmoden gleich sind, also $\Gamma_{2,i} \equiv \Gamma_2$ gilt. Außerdem soll die „Elastizität“ K in Gl. (5.19) für alle unpolaren Fluide die gleiche Größenordnung besitzen [110]. An dieser Stelle soll für K der Wert von Benzol $K = \nu_b^2 \bar{I}_b$ angenommen werden, wobei ν_b die Librationsfrequenz des puren Benzols und \bar{I}_b das charakteristische Trägheitsmoment von Benzol ist. Letzteres ist mit den Eigenwerten $I_{b,i}$ über

$$\bar{I}_b^{-1} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 I_{b,i}^{-1} \quad (5.26)$$

verknüpft.

Mithilfe dieser Vereinfachungen findet man schließlich für den Soret-Koeffizienten

$$S_T^{lib} = -b \bar{I}_b \left(\bar{I}_1^{-1} - \bar{I}_2^{-1} \right) \quad (5.27)$$

mit dem Librationskoeffizienten

$$b = \left(\frac{h\nu_b}{2k_B T} \right)^2 \Gamma_2 \left[\alpha(2\Gamma_2 + 1) - \left(\frac{\partial \ln \Gamma_2}{\partial T} \right)_p + T^{-1} \right]. \quad (5.28)$$

Wie oben erwähnt tragen neben den Librationen auch die translatorischen Freiheitsgrade zum Isotopeneffekt bei. Der translatorische Beitrag S_T^{tr} kann analog zur obigen Herleitung des libratorischen Beitrags berechnet werden. Dazu müssen statt der Trägheitsmomente in Gl. (5.27) die zugehörigen molekularen Massen verwendet werden. Außerdem müssen die Librationsfrequenzen und deren Pseudo-Grüneisen-Parameter durch die analogen Größen für die translatorischen Bewegungen ersetzt werden. Der thermodynamische Beitrag der sechs externen Freiheitsgrade zum Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten, welcher der Summe

$$S_T^{iso} = S_T^{tr} + S_T^{lib}, \quad (5.29)$$

entspricht, ergibt sich somit zu

$$\boxed{S_T^{iso} = -aM_b (M_1^{-1} - M_2^{-1}) - b\bar{I}_b (\bar{I}_1^{-1} - \bar{I}_2^{-1})}. \quad (5.30)$$

M_b und \bar{I}_b sind die Molmasse und das charakteristische Trägheitsmoment des Benzolmoleküls. Die internen Schwingungen der Moleküle (Vibrationen) tragen aufgrund ihres sehr kleinen Grüneisen-Parameters, welcher nur in der Größenordnung $\Gamma_{vib} \leq 10^{-3}$ [114] liegt, kaum zum Isotopeneffekt bei und können an dieser Stelle vernachlässigt werden.

Als nächstes sollen der Translationskoeffizient a und der Librationskoeffizient b abgeschätzt werden. Entsprechend Gl. (5.28) werden beide Koeffizienten durch die Pseudo-Grüneisen-Parameter Γ^{tr} für Translationsbewegungen und Γ^{lib} für Rotationsbewegungen bestimmt. Mangels separater Bestimmung der beiden Werte in der Literatur und sehr ähnlicher Größe dieser beiden Parameter, wird an dieser Stelle ein gemittelter Wert verwendet, welcher über die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungsmittel bestimmt werden kann [115]:

$$\Gamma^{tr} \approx \Gamma^{lib} \approx \bar{\Gamma} = \frac{V_0 \alpha}{6R\beta}. \quad (5.31)$$

Hierbei ist V_0 das molare Volumen der Flüssigkeit, β die isotherme Kompressibilität, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und R die Gaskonstante. Da in Gl. (5.28) die Ableitung des Grüneisen-Parameters nach der Temperatur enthalten ist, benötigt man an dieser Stelle noch die Ableitungen $(\partial \ln \alpha / \partial T)_p$ und $(\partial \ln \beta / \partial T)_p$. Die verwendeten Daten für Benzol sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Setzt man diese Werte in Gl. (5.31) ein, erhält man für Benzol:

$$\bar{\Gamma}_b = \bar{\Gamma} \approx 2.3 \quad (5.32)$$

und

$$(\partial \Gamma_2 / \partial T)_p \approx (\partial \bar{\Gamma} / \partial T)_p = \bar{\Gamma} \left[\alpha + (\partial \ln \alpha / \partial T)_p - (\partial \ln \beta / \partial T)_p \right] = -0.013 \text{ K}^{-1}. \quad (5.33)$$

Größe	Wert	Quelle
V_0	$8.99 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	[116]
β	$0.962 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$	[116]
α	$1.22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	[116, 117]
$(\partial \ln \beta / \partial T)_p$	$7.87 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	[91]
$(\partial \ln \alpha / \partial T)_p$	$1.18 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	[117]

Tabelle 5.1: Physikalische Eigenschaften von Benzol zur Bestimmung des Pseudo-Grüneisen-Parameters Γ_b sowie die Referenzen, denen die Werte entnommen wurden.

Charakteristische Werte der Translations- und Librationsfrequenzen des Benzolmoleküls liegen im Bereich $\tilde{\nu}^{tr} \approx \tilde{\nu}^{lib} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ [110, 118]. Mithilfe dieser Werte lassen sich nun die Koeffizienten a und b im Rahmen des thermodynamischen Mechanismus berechnen. Man erhält für die beiden Werte:

$$\boxed{a \approx b \approx 0.0021 \text{ K}^{-1}}. \quad (5.34)$$

In den folgenden Abschnitten wird zur Auswertung der experimentellen Daten Gl. (5.30) benutzt. Aufgrund des *Käfig-Effekts* [119] werden bei scheibenartigen Molekülen wie Benzol die höchsten Frequenzen für Librationen um die Achsen in der Molekülebene erwartet. Die Bewegung um die dritte Achse, welche dem höchsten Eigenwert des Trägheitstensors entspricht, lässt die Molekülebene nicht rotieren und erfährt deutlich schwächere Rückstellkräfte. Sie ist von niedrigerer Frequenz und somit ist von dieser Mode ein nur sehr viel kleinerer Beitrag zu erwarten. Daher werden im Folgenden nur die zwei kleineren Eigenwerte zur Berechnung der charakteristischen Trägheitsmomente \bar{I}_b , \bar{I}_1 und \bar{I}_2 verwendet [110].

Quanten-Isotopeneffekte in Flüssigkeiten

Zum Abschluss dieses Kapitels soll der oben hergeleitete Effekt in die Gruppe der Isotopeneffekte eingeordnet werden. In der theoretischen Herleitung konnte gezeigt werden, dass der „Isotopen“-Mechanismus der Thermodiffusion eine allgemeine Eigenschaft jeder Flüssigkeitsmischung und nicht auf reine Isotopensubstitution beschränkt ist.

Der Isotopen-Soret-Effekt gehört zu einer größeren Klasse von Isotopeneffekten in der kondensierten Phase. Einer der am meisten untersuchten ist der Dampfdruck-Isotopeneffekt, welcher schon Anfang des 20. Jahrhunderts von Lindemann [120] beschrieben und später von Jansco [107] weiter untersucht wurde. Weitere Isotopeneffekte in kondensierter Phase schließen die Änderung des molaren Volumens, Kompressibilität oder die Oberflächenspannung ein [107, 108]. Diese Effekte sind gut verstanden. Eine essentielle Rolle zur Beschreibung dieser Effekte spielen dabei Schwingungseigenschaften der Moleküle. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass letztlich alle Isotopeneffekte quantenmechanischer Natur sind, auch wenn dieser quantenmechanische Charakter unter vereinfachenden Annahmen verborgen ist.

Im Gegensatz zu anderen Isotopeneffekten in kondensierter Materie, welche nur als eine kleine Korrektur zu einem Effekt (z. B. beim Dampfdruck) beobachtbar sind, falls die Teilchen der Mischung ununterscheidbar werden, existiert dieser *Haupteffekt* im Fall des Soret-Effektes nicht. Denn dies entspricht hier dem Fall einer reinen Substanz, bei welcher der Soret-Effekt per Definition verschwindet. Vielmehr kann im Fall chemisch sehr ähnlicher Moleküle der Isotopeneffekt der überwiegende oder sogar einzige Effekt sein, was zu der erstaunlichen Schlussfolgerung führt, dass der gesamte Soret-Effekt von Quanteneffekten herrührt und nicht-klassischer Natur ist. Dies kann in den Ergebnissen im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

Anders als die oben genannten Gleichgewichts-Isotopeneffekte in kondensierter Materie, ist der Isotopen-Soret-Effekt ein Nichtgleichgewichts-Phänomen in Gegenwart eines Temperaturgradienten. Daher enthält der Soret-Koeffizient einer Mischung im Allgemeinen einen *thermodynamischen* und *kinetischen* Beitrag. Der erste Beitrag kann, wie gezeigt, über ein geeignetes thermodynamisches Potential beschrieben werden, welches räumlich in einem Nichtgleichgewichtssystem variiert, während für zweiten Beitrag molekulare Stöße verantwortlich sind. Der kinetische Beitrag wird in dieser Arbeit jedoch zunächst nicht betrachtet.

5.3 Experimentelle Bestimmung der Koeffizienten a und b in binären Halogenbenzol-Mischungen

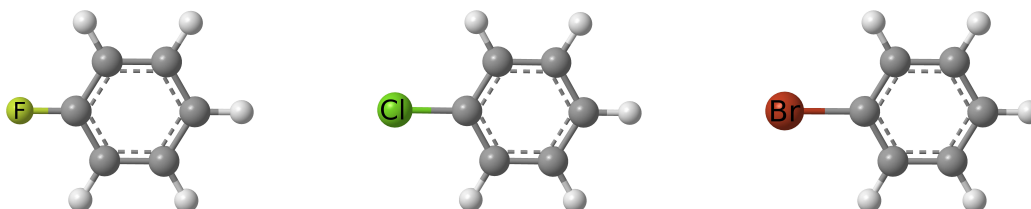


Abbildung 5.1: Fluorbenzol, Chlorbenzol und Brombenzol

Zur experimentellen Bestimmung der Koeffizienten a und b wurden Moleküle gesucht, bei deren Mischung der Soret-Koeffizient (beinahe) ausschließlich durch den möglicherweise universellen Isotopeneffekt bestimmt wird und einen zu vernachlässigenden chemischen Beitrag besitzt. Da einerseits die direkte Bestimmung des Effekts durch Mischung von isotopensubstituierten Substanzen aufgrund des fehlenden optischen Kontrastes nicht erfolgen kann und andererseits die universelle Existenz des Isotopenbeitrags gezeigt werden soll, wurde für die Untersuchung die homologe Reihe der Halogenbenzole ausgewählt. Abb. 5.1 zeigt die drei leichtesten Vertreter Fluor-, Chlor- und Brombenzol, welche starre Moleküle sind, deren Masse und Trägheitsmomente sukzessive zunehmen. Das von Rowley und Hall [121] aus Messungen der Überführungswärmen bestimmte, beinahe konzentrationsunabhängige Thermodiffusionsverhältnis der Mischungen aus Chlor-

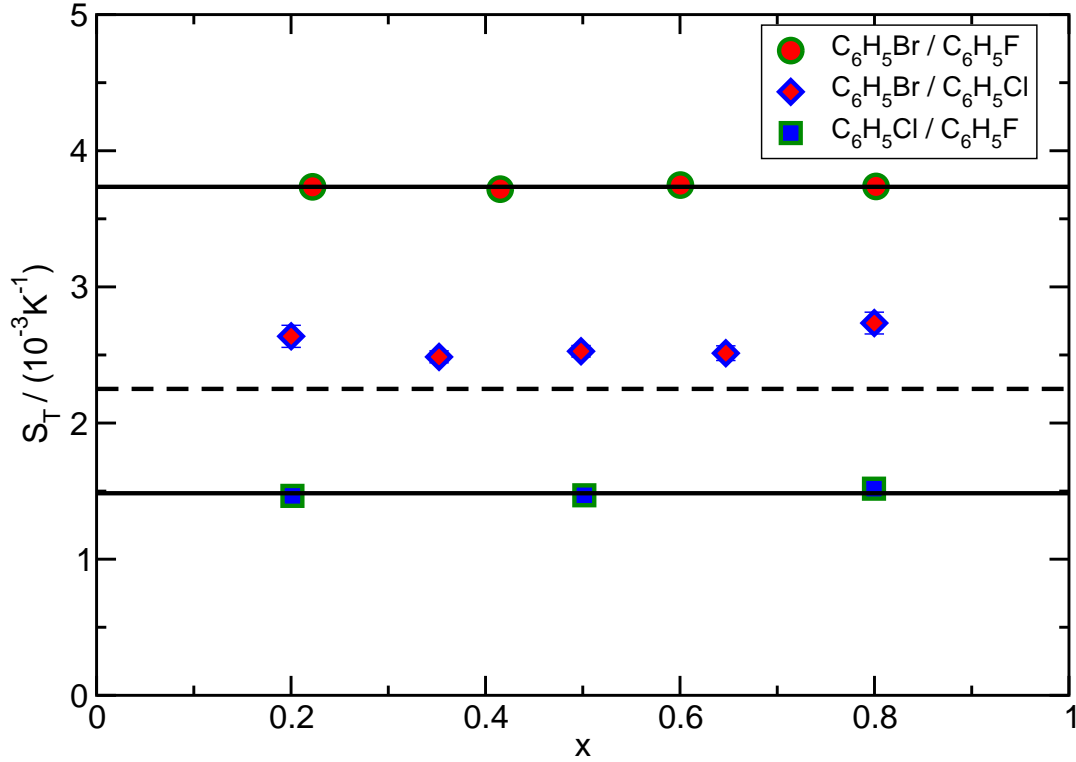


Abbildung 5.2: Soret-Koeffizient S_T dreier Halogenbenzole ineinander als Funktion des Molenbruchs x des schwereren Halogenbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$. Von oben nach unten sind die Mischungen Brom-/Fluorbenzol, Brom-/Chlorbenzol und Chlor-/Fluorbenzol eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien sind die Mittelwerte von S_T der Messdaten, die gestrichelte Linie ist der berechnete Isotopenbeitrag für die Mischung Brom-/Chlorbenzol. (Abbildung nach Ref. [106])

und Brombenzol liefert ein erstes Indiz für die Eignung der Halogenbenzole zur Bestimmung der Koeffizienten a und b . Daher wurde in dieser Arbeit für alle drei möglichen, binären Kombinationen der drei leichtesten Halogenbenzole der Soret-Koeffizient konzentrationsabhängig bestimmt.

In Abb. 5.2 ist der Soret-Koeffizient der Mischungen Brom-/Fluorbenzol ($S_T^{\text{Br/F}}$), Brom-/Chlorbenzol ($S_T^{\text{Br/Cl}}$) und Chlor-/Fluorbenzol ($S_T^{\text{Cl/F}}$) in Abhängigkeit des Molenbruchs x bei einer Temperatur von 25°C aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass der Soret-Koeffizient des schwereren Halogenbenzols in allen drei Mischungen positiv ist. Daraus folgt, dass sich die schwerere Komponente auf der kalten Seite anreichert. Dies steht im Einklang mit früheren experimentellen Arbeiten [30, 31] sowie Molekulardynamik-Simulationen [104, 122] und bestätigt die Annahme, dass schwerere Moleküle thermophober sind als leichtere. Wie für reine Isotopengemische zu erwarten ist, ist der Soret-Koeffizient jeder Mischung innerhalb der Messgenauigkeit konstant und unabhängig von der Konzentration. Zur Bestimmung der Koeffizienten a und b wird zunächst der Mittelwert der gemessenen Daten der Mischung Brom-/Fluorbenzol $S_T^{\text{Br/F,av}} = 3.73 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ sowie der Chlor-/Fluorbenzol-Mischung $S_T^{\text{Cl/F,av}} = 1.48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ berechnet. Durch An-

Substanz s	M/u	$I_{s,1}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	$I_{s,2}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	$I_{s,3}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	$\bar{I}_s/(\text{u}\text{\AA}^2)$
Benzol (C_6H_6)	78.11	88.9	88.9	177.8	88.9
Cyclohexan (C_6H_{12})	84.16	116.8	116.8	204.1	116.8
Toluol (C_7H_8)	92.14	91.9	201.2	289.8	126.2
Fluorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$)	96.10	88.9	197.6	286.5	122.6
Chlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	112.56	88.9	323	411.9	139.4
Brombenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)	157.01	88.9	512.1	601.0	151.5
<i>o</i> -Dichlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	147.00	257.7	357.6	615.3	299.5
<i>m</i> -Dichlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	147.00	178.5	595.1	773.6	274.6
<i>p</i> -Dichlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	147.00	88.9	763.9	852.8	159.3

Tabelle 5.2: Molare Masse M und Trägheitsmomente $I_{s,1}$, $I_{s,2}$ und $I_{s,3}$ der untersuchten Substanzen. $\bar{I}_s = [(I_{s,1}^{-1} + I_{s,2}^{-1})/2]^{-1}$ ist das charakteristische Trägheitsmoment der Substanz s .

wenden von Gl. (5.30) und unter Verwendung der in Tab. 5.2 aufgeführten Massen und Trägheitsmomente für beide Mischungen erhält man ein lineares Gleichungssystem mit den zwei Unbekannten a und b . Die Lösung dieses Gleichungssystems liefert für den Translationskoeffizienten

$$a_{exp} = 0.0109 \text{ K}^{-1} \quad (5.35)$$

und für den Librationskoeffizienten

$$b_{exp} = 0.0022 \text{ K}^{-1} . \quad (5.36)$$

Die drei horizontalen Linien in Abb. 5.2 wurden mithilfe dieser Parameter und den in Tab. 5.2 aufgeführten Massen und Trägheitsmomenten berechnet. Neben den Daten der bereits zur Bestimmung der Koeffizienten benutzten Mischungen werden auch die Messdaten für die Mischung Brom-/Chlorbenzol mit einem $S_T^{\text{Br/Cl,ber}} = 2.25 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (gestrichelte Linie) sehr gut reproduziert, obwohl keine Ergebnisse für dieses System in die Berechnung eingeflossen sind. Die Abweichung vom Mittelwert der gemessenen Daten $S_T^{\text{Br/Cl,av}} = 2.58 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ beträgt nur etwa $0.33 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ bzw. etwas weniger als 13%.

Vergleicht man die experimentellen Werte a und b (Gln. (5.35) und (5.36)) mit den theoretisch berechneten aus Gl. (5.34), so stellt man fest, dass der theoretische Wert für den Librationskoeffizienten experimentell bestätigt werden kann, während das Experiment für den Translationskoeffizienten einen fünfmal höheren Wert liefert als die Theorie. Mögliche Ursachen und Erklärungen hierfür werden im Abschnitt 5.7 diskutiert.

5.4 Isotopenbeitrag der Halogenbenzole in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Ergebnisse aus Kap. 5.3 sollen im Folgenden durch weitere Messungen an Mischungen der Halogenbenzole in verschiedenen Lösungsmitteln überprüft werden. Dazu wurden die Moleküle Toluol und Benzol sowie Cyclohexan als Mischungspartner der Halogenbenzole ausgewählt.

5.4.1 Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Toluol-Mischungen

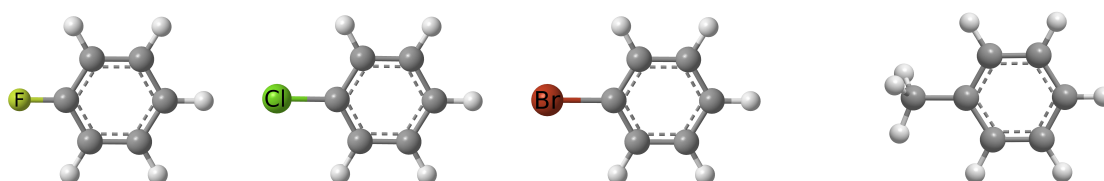


Abbildung 5.3: Fluor-, Chlor- und Brombenzol mit dem Mischungspartner Toluol

Als erster Mischungspartner wurde das den Halogenbenzolen chemisch sehr ähnliche Toluol gewählt. Die Moleküle sind in Abb. 5.3 gezeigt. In Abb. 5.4 ist der Soret-Koeffizient der drei Halogenbenzole in Toluol gegen den Molenbruch x des jeweiligen Halogenbenzols aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass der Soret-Koeffizient des Halogenbenzols in Toluol in allen drei Mischungen positiv ist, woraus folgt, dass die schwerere Komponente wie im Fall der reinen Halogenbenzol-Mischungen zur kalten Seite wandert. Außerdem erkennt man, dass je schwerer das Halogenbenzol ist (aufsteigend von Fluor- bis Brombenzol), desto größer ist S_T , entsprechend thermophober ist das Halogenbenzol in der Mischung mit Toluol. Die Konzentrationsabhängigkeit ist in allen drei Mischungen nur sehr schwach ausgeprägt. Dies lässt vermuten, dass auch in diesen Mischungen der Isotopenbeitrag der dominierende Effekt gegenüber dem chemischen Beitrag S_T^0 aus Gl. (5.3) ist. Bestärkt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass der Soret-Koeffizient der Mischung Fluorbenzol/Toluol, Moleküle mit beinahe gleichen Massen und Trägheitsmomenten (Tab. 5.2), nur sehr klein ist. Die leichten Abweichungen der Datenpunkte von einer horizontalen Linie, welche für alle drei Halogenbenzol/Toluol-Mischungen die gleiche ist, kann einem kleinen chemischen Beitrag des Soret-Koeffizienten zugeordnet werden. Dieser Beitrag ist auf Wechselwirkungen zwischen unähnlichen Molekülen zurückzuführen [123]. Wie aus der chemischen Ähnlichkeit der Moleküle zu erwarten, ist dieser Beitrag bei den Halogenbenzol-Mischungen in Abb. 5.2 vernachlässigbar und im Fall der Mischungen mit Toluol in Abb. 5.4 ebenfalls klein.

Mit den aus Kap. 5.3 bestimmten Werten für die Koeffizienten a_{exp} und b_{exp} und den in Tab. 5.2 gelisteten Massen und Trägheitsmomenten lassen sich die Isotopenbeiträge der Halogenbenzol/Toluol-Mischungen berechnen. Man erhält für Fluorbenzol/Toluol

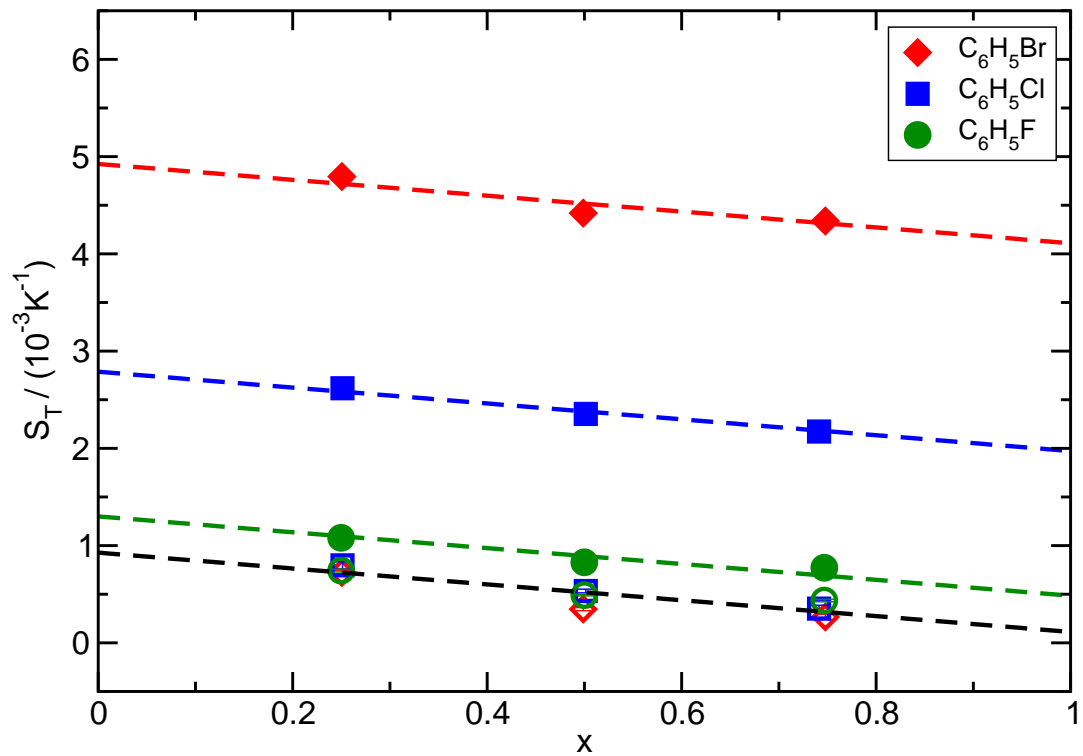


Abbildung 5.4: Soret-Koeffizient S_T von Brombenzol (Rauten), Chlorbenzol (Quadrate) und Fluorbenzol (Kreise) in Toluol als Funktion des Molenbruchs x des Halogenbenzols für $T = 25^\circ\text{C}$. Die offenen Symbole sind die entsprechenden chemischen Beiträge nach Subtraktion des jeweils berechneten Isotopenbeitrags. (Abbildung nach Ref. [106])

$S_T^{F/T,iso} = 0.34 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, für Chlorbenzol/Toluol $S_T^{Cl/T,iso} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für Brombenzol/Toluol $S_T^{Br/T,iso} = 4.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Subtrahiert man die berechneten Isotopenbeiträge von den gemessenen Datensätzen der Halogenbenzol/Toluol-Mischungen, so erhält man die fast ununterscheidbaren chemischen Beiträge der einzelnen Mischungen, welche in Abb. 5.4 mit den offenen Symbolen dargestellt sind. Diese beschreiben beinahe vollständig den Soret-Koeffizienten der Mischung aus Fluorbenzol und Toluol, welches zwei Moleküle mit sehr ähnlichen Massen und Trägheitsmomenten sind. Die schwarze, gestrichelte Linie in Abb. 5.4 ist eine lineare Anpassung an alle drei Datensätze der erhaltenen chemischen Beiträge. An die drei Original-Datensätze der Halogenbenzol/Toluol-Mischungen wurden ebenfalls Geraden mit der vorgegebenen Steigung (farbige, gestrichelte Linien) angefügt. Vergleicht man den Abstand dieser Linien, erhält man für die Differenz der Kurven von Brombenzol in Fluorbenzol $\delta S_T^{Br/F} = 3.62 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, von Brombenzol in Chlorbenzol $\delta S_T^{Br/Cl} = 2.14 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und Chlorbenzol in Fluorbenzol $\delta S_T^{Cl/F} = 1.48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, welche ungefähr dem jeweiligen Soret-Koeffizienten der entsprechenden Halogenbenzol-Mischung aus Abb. 5.2 entsprechen. Auch dies bestätigt die Annahme des additiven Isotopenbeitrag.

Alle die hier gewonnenen Erkenntnisse sollen im Folgenden durch Betrachtung von Mischungen der Halogenbenzole in weiteren Lösungsmitteln überprüft werden.

5.4.2 Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Benzol-Mischungen

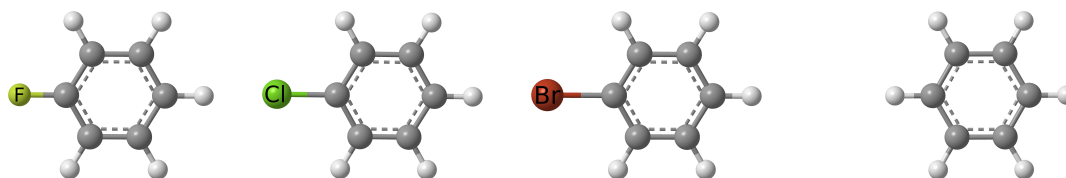


Abbildung 5.5: Fluor-, Chlor- und Brombenzol mit dem Mischungspartner Benzol

Als weiterer Mischungspartner der Benzolderivate wurde das Benzol selbst untersucht. (Die Moleküle sind in Abb. 5.5 gezeigt.) Dieses weicht sowohl in der Masse als auch im charakteristischen Trägheitsmoment von allen drei Halogenbenzolen ab, so dass es im Gegensatz zu den Halogenbenzol/Toluol-Mischungen keine Mischung mit sehr kleinem Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten geben sollte. In Abb. 5.6 ist der Soret-Koeffizient der drei Halogenbenzole in Benzol als Funktion des Molenbruchs x des Halogenbenzols bei $T = 25^\circ \text{C}$ aufgetragen. Wie im Fall des Toluols als Mischungspartner (Kap. 5.4.1) ist auch in allen Benzolmischungen der Soret-Koeffizient des Halogenbenzols positiv und nimmt mit steigender Molmasse, d. h. vom Fluorbenzol zum Brombenzol, zu. Wiederum zeigt S_T eine nur sehr geringe Konzentrationsabhängigkeit, welche erneut in allen drei Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich dieselbe zu sein scheint. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Daten für die Fluorbenzol/Benzol-Mischung am

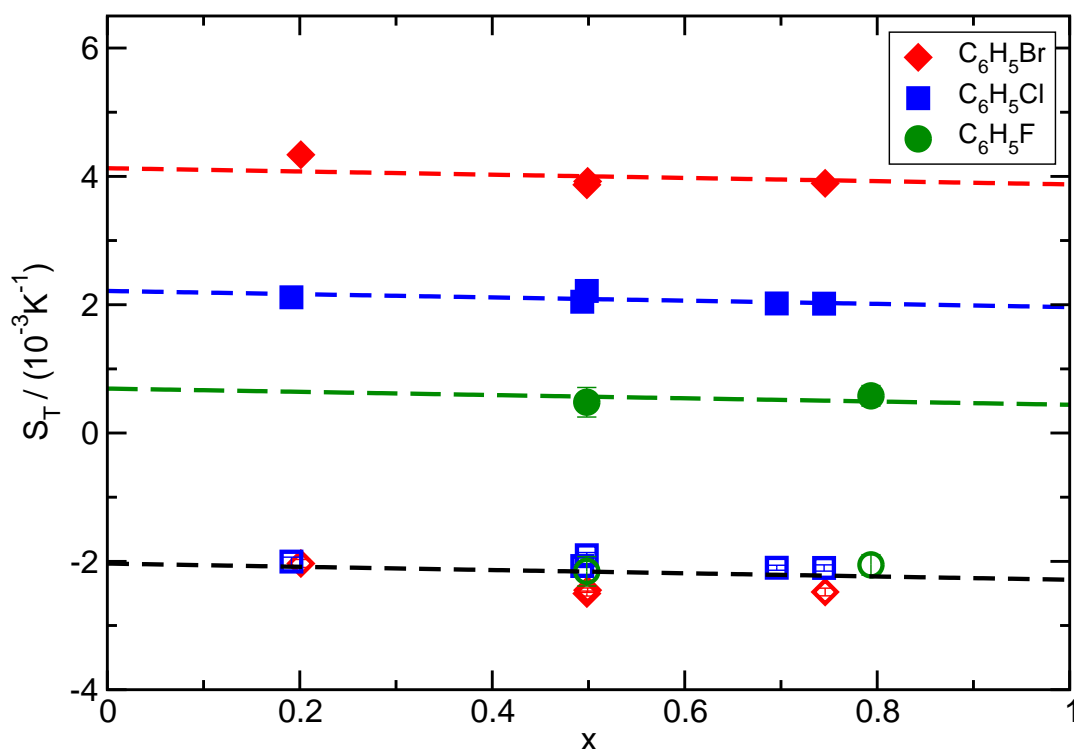


Abbildung 5.6: Soret-Koeffizient S_T von Brombenzol (Rauten), Chlorbenzol (Quadrate) und Fluorbenzol (Kreise) in Benzol als Funktion des Molenbruchs x des Halogenbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die offenen Symbole sind die entsprechenden chemischen Beiträge nach Subtraktion des jeweils berechneten Isotopenbeitrags.

ungenaueren sind, da aufgrund des sehr kleinen Soret-Koeffizienten die Signale im Experiment ebenfalls sehr klein waren und Schwierigkeiten bei der Auswertung bestanden. Daher konnten auch nur zwei Messpunkte verwendet werden.

Analog zur vorangegangenen Auswertung kann mithilfe der in Kap. 5.3 experimentell bestimmten Koeffizienten a_{exp} und b_{exp} und den in Tab. 5.2 aufgeführten Moleküleigenschaften der Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten für die Halogenbenzole berechnet werden. Für die Mischung Fluorbenzol in Benzol ergibt sich $S_T^{\text{F/B},iso} = 2.64 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, für Chlorbenzol in Benzol $S_T^{\text{Cl/B},iso} = 4.12 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ und für Brombenzol in Benzol $S_T^{\text{Br/B},iso} = 6.37 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Diese Isotopenbeiträge werden erneut von den Messdaten abgezogen. In Abb. 5.6 sind die resultierenden chemischen Beiträge wieder durch offene Symbole dargestellt. Wie im Fall des Toluols als Mischungspartner fallen auch diese beinahe auf eine gemeinsame Kurve. Durch gemeinsames Fitten dieser Datenpunkte wurde eine Gerade in Abb. 5.6 eingezeichnet und mit deren Steigung die Original-Datensätze linear gefittet. Auch hier entsprechen die horizontalen Abstände $\delta S_T^{\text{Br/F}} = 3.44 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, $\delta S_T^{\text{Br/Cl}} = 1.92 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ und $\delta S_T^{\text{Cl/F}} = 1.52 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ zweier Mischungen in etwa dem Soret-Koeffizienten der entsprechenden Halogenbenzol-Mischung aus Abb. 5.2.

Betrachtet man den verbleibenden chemischen Beitrag von S_T fällt auf, dass die-

ser über den kompletten Konzentrationsbereich negativ ist und somit ein umgekehrtes Vorzeichen im Vergleich zu den Mischungen mit Toluol besitzt. Der chemische Beitrag und der Isotopenbeitrag wirken in diesem Fall gegeneinander, wobei der Isotopeneffekt deutlich ausgeprägter ist und dafür sorgt, dass der Soret-Koeffizient der Halogenbenzole positiv wird.

5.4.3 Isotopenbeitrag in Halogenbenzol/Cyclohexan-Mischungen

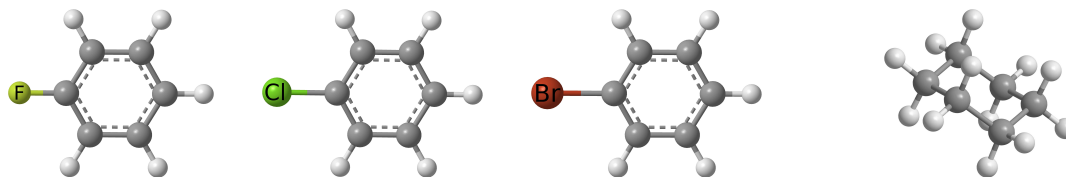


Abbildung 5.7: Fluor-, Chlor- und Brombenzol mit dem Mischungspartner Cyclohexan

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Isotopeneffekt in Mischungen der Halogenbenzole mit den Benzolderivaten Toluol und Benzol gemessen, welche beide daher sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen. Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie sich der Soret-Koeffizient der Halogenbenzole in einem chemisch unterschiedlichen Lösungsmittel verhält. Zu diesem Zweck wurden wieder konzentrationsabhängige Messungen von Fluor-, Chlor- und Brombenzol in Cyclohexan durchgeführt. Wie anhand Abb. 5.7 zu erkennen ist, besteht dieses wie die Benzolderivate aus einem sechsatomigen, jedoch aliphatischen Kohlenstoffring. In der Vergangenheit wurden bereits Messungen an Mischungen aus Benzol und Cyclohexan und deren isotopensubstituierten Varianten durchgeführt [30–33, 102], deren Ergebnisse im Abschnitt 5.6 im Rahmen der hier vorgestellten Theorie behandelt werden.

In Abb. 5.8 ist der Soret-Koeffizient der drei Halogenbenzole in Cyclohexan für die Temperatur $T = 25\text{ °C}$ als Funktion des Molenbruchs x des Halogenbenzols dargestellt. Wie in den beiden Lösungsmitteln zuvor wird S_T des Halogenbenzols mit zunehmender Masse des Halogenbenzols positiver. Jedoch wird in allen drei Mischungen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit beobachtet, so wie es für chemisch unterschiedliche Moleküle zu erwarten ist. Der Soret-Koeffizient wird mit steigender Konzentration des Halogenbenzols positiver. Außerdem nimmt der Soret-Koeffizient für die Mischungen unterschiedliche Vorzeichen an. Während das schwere Brombenzol über den gesamten Konzentrationsbereich ein positives Vorzeichen und somit die Tendenz ins Kalte zu wandern besitzt, verhalten sich das Chlorbenzol und Fluorbenzol bei kleinen Konzentrationen zunächst thermophil, d. h. S_T ist negativ, werden aber mit steigender Konzentration thermophober, bis S_T bei ungefähr $x = 0.33$ im Fall des Chlorbenzols bzw. bei $x = 0.8$ für das Fluorbenzol das Vorzeichen wechselt und positiv wird. Trotz dieses unterschiedlichen Verhaltens lässt sich wiederum feststellen, dass die Konzentrationsabhängigkeit für alle drei Kurven sich sehr stark ähnelt. Dies deutet erneut darauf hin, dass der chemische Beitrag für alle Mischungen sehr ähnlich ist und

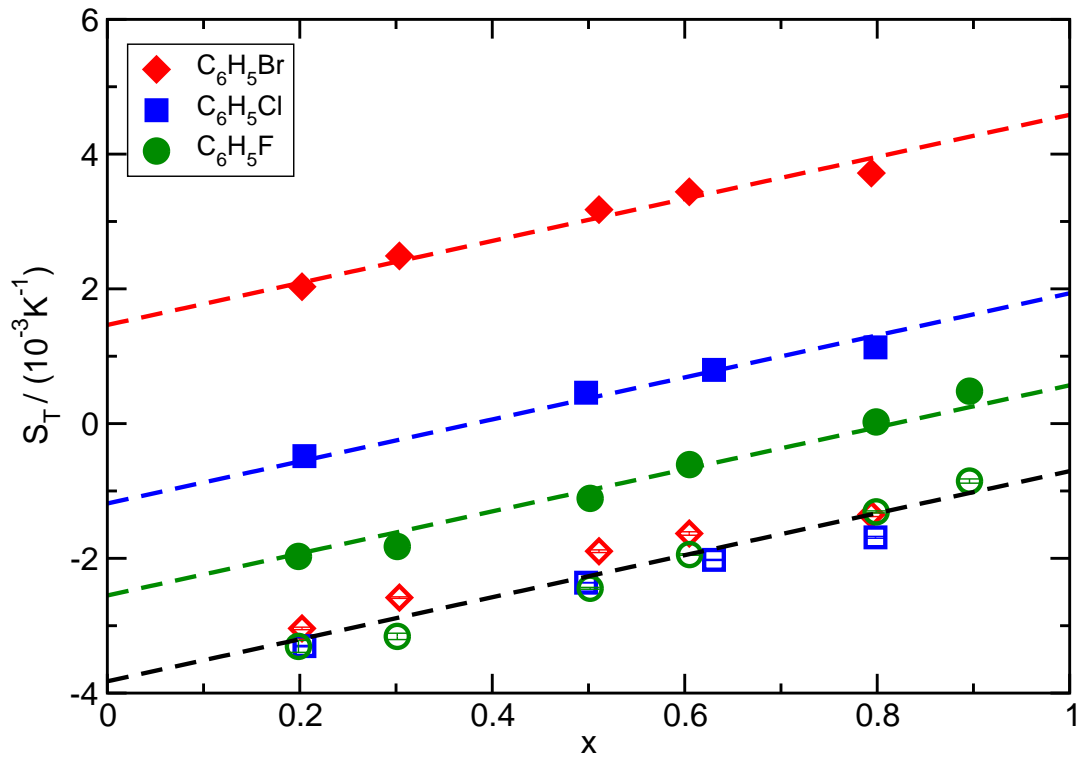


Abbildung 5.8: Soret-Koeffizient S_T von Brombenzol (Rauten), Chlorbenzol (Quadrate) und Fluorbenzol (Kreise) in Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs x des Halogenbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die offenen Symbole sind die entsprechenden chemischen Beiträge nach Subtraktion des jeweils berechneten Isotopenbeitrags. (Abbildung nach Ref. [106])

der Abstand der Kurven durch den Isotopenbeitrag bestimmt wird. Um dies zu überprüfen, wird erneut der Isotopenbeitrag für jede Mischung berechnet. Man erhält für die Mischung Fluorbenzol/Cyclohexan $S_T^{F/Ch,iso} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, für die Mischung Chlorbenzol/Cyclohexan $S_T^{Cl/Ch,iso} = 2.82 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für die Mischung Brombenzol/Cyclohexan $S_T^{Br/Ch,iso} = 5.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Durch Subtraktion dieser Beiträge von den gemessenen Daten erhält man wiederum die chemischen Beiträge der Mischungen, welche innerhalb der Messgenauigkeit identisch sind (offene Symbole in Abb. 5.8). Wie erwartet ist dieser chemische Beitrag deutlich ausgeprägter im Vergleich zu den Toluol- bzw. Benzol-Mischungen und besitzt wie im Fall des Mischungspartners Benzol ein negatives Vorzeichen.

Die in Abb. 5.8 eingezeichneten farbigen Linien sind wiederum Geraden mit der gleichen Steigung, welche aus einem Fit an die Daten des chemischen Beitrags (schwarze Linie an die offenen Symbole) erhalten wurde. Innerhalb diesen einfachen Modells entsprechen auch bei diesen Mischungen die horizontalen Abstände $\delta S_T^{Br/F} = 4.01 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\delta S_T^{Br/Cl} = 2.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und $\delta S_T^{Cl/F} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ zweier Mischungen in etwa sowohl dem Soret-Koeffizienten der entsprechenden Halogenbenzol-Mischung in Abb. 5.2 als auch den horizontalen Abständen $\delta S_T^{x/y}$ in den Mischungen mit Toluol bzw. Benzol. Betrachtet man nach den vorgestellten Ergebnissen den Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten von Fluor- bzw. Chlorbenzol in Toluol, welcher in der Literatur manchmal als etwas Besonderes dargestellt wird [40], erkennt man, dass dieser zumindest in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen lediglich eine Konsequenz eines negativen, konzentrationsabhängigen chemischen Beitrags und eines positiven, konzentrationsunabhängigen Isotopenbeitrags ist. Bei den Konzentrationen des Nulldurchgangs passiert also nichts Außergewöhnliches, wie es von anderen Autoren vermutet wird [18, 30, 39–41].

5.4.4 Zusammenfassung

Die Resultate der Messungen des Soret-Koeffizienten von Mischungen der Halogenbenzole in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigen die Annahme, dass die Halogenbenzole sich wie isotopensubstituierte Substanzen verhalten. Der Isotopenbeitrag konnte mithilfe des Translationkoeffizienten a und des Librationskoeffizienten b , welche aus den Messungen der reinen Halogenbenzol-Mischungen bestimmt wurden, berechnet werden. Dabei wurden außer den Massen und Trägheitsmomenten der Moleküle keine weiteren Eigenschaften der verwendeten Substanzen zur Berechnung des Isotopenbeitrags verwendet. In allen drei Lösungsmitteln konnte ein jeweils nahezu identischer chemischer Beitrag des Soret-Koeffizienten gefunden werden. Des Weiteren entspricht in allen Lösungsmitteln die Differenz δS_T zweier Halogenbenzol/Lösungsmittel-Mischungen in etwa dem Soret-Koeffizienten der entsprechenden Halogenbenzol-Mischung. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration lediglich eine Konsequenz eines negativen, konzentrationsabhängigen chemischen Beitrags und eines positiven, konzentrationsunabhängigen Isotopenbeitrags ist. Der Isotopeneffekt kann somit als eine allgemeine Eigenschaft jeder Flüssigkeitsmischung angesehen werden, welche nicht auf reine Isotopenmischungen beschränkt ist.

5.5 Isotopenbeitrag der Dichlorbenzol-Isomere in verschiedenen Lösungsmitteln

In Abschnitt 5.4 wurde anhand der Mischungen von Halogenbenzolen in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt, dass der Isotopeneffekt nicht auf Isotopen-Mischungen oder Isotopensubstitutionen in nicht-Isotopen-Mischungen beschränkt ist, sondern als allgemeiner Beitrag zum Soret-Koeffizienten betrachtet werden kann. Der Isotopenbeitrag kann somit mit der in Kap. 5.2 hergeleiteten Theorie berechnet werden.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit dieses Ergebnis auch auf *mehrfach halogenierte Benzole* zutrifft. Die nächste einfache Veränderung der Benzole ist die Substitution zweier H-Atome durch jeweils ein Halogenatom der gleichen Sorte. Da eine zweifache Substitution am Benzolring allerdings drei mögliche Anordnungen der Halogenatome erlaubt, wurden in dieser Arbeit zunächst einmal nur die Konstitutionsisomere des Dichlorbenzols untersucht. Als Mischungspartner von *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol wurden wiederum Toluol und Cyclohexan gewählt. Diese Vorgehensweise erlaubt es, die Ergebnisse mit den Resultaten der monohalogenierten Benzole zu vergleichen und weitere Erkenntnisse in Hinblick auf die vorgestellte Theorie zu gewinnen.

5.5.1 Isotopenbeitrag in Dichlorbenzol/Toluol-Mischungen

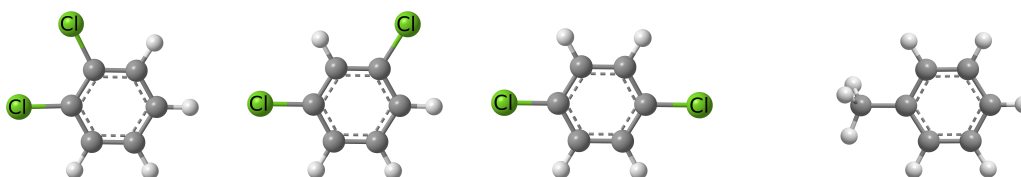


Abbildung 5.9: *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol mit dem Mischungspartner Toluol

Zunächst wurde als Mischungspartner für die drei Konstitutionsisomere des Dichlorbenzols erneut das Toluol gewählt. Die Moleküle sind in Abb. 5.9 zu sehen. In Abb. 5.10 ist der Soret-Koeffizient der drei Dichlorbenzolisomere (volle Dreiecke) in Toluol als Funktion des Molenbruchs x des jeweiligen Dichlorbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$ dargestellt. Zunächst einmal stellt man fest, dass S_T für alle drei Dichlorbenzole über den gesamten Konzentrationsbereich positiv ist. Die schwereren Dichlorbenzole verhalten sich erwartungsgemäß thermophob in Mischungen mit Toluol. Ein Vergleich mit Abb. 5.4 zeigt, dass alle drei Kurven im Bereich der Mischung Brombenzol/Toluol liegen. Dies ist nicht sehr erstaunlich, da Brombenzol eine ähnliche Masse wie die Dichlorbenzole besitzt. Jedoch ist sehr gut zu erkennen, dass S_T von *p*-, über *m*- nach *o*-Dichlorbenzol zunimmt.

Die Konzentrationsabhängigkeit aller drei Mischungen ist ähnlich schwach ausgeprägt und vergleichbar mit den Mischungen der einfachen Halogenbenzole in Toluol, deren chemische Beiträge (offene Rauten, Quadrate, Kreise) zum Vergleich in Abb. 5.10 eingezeichnet sind. Allerdings lässt sich bei genauerer Betrachtung eine leichte Krümmung

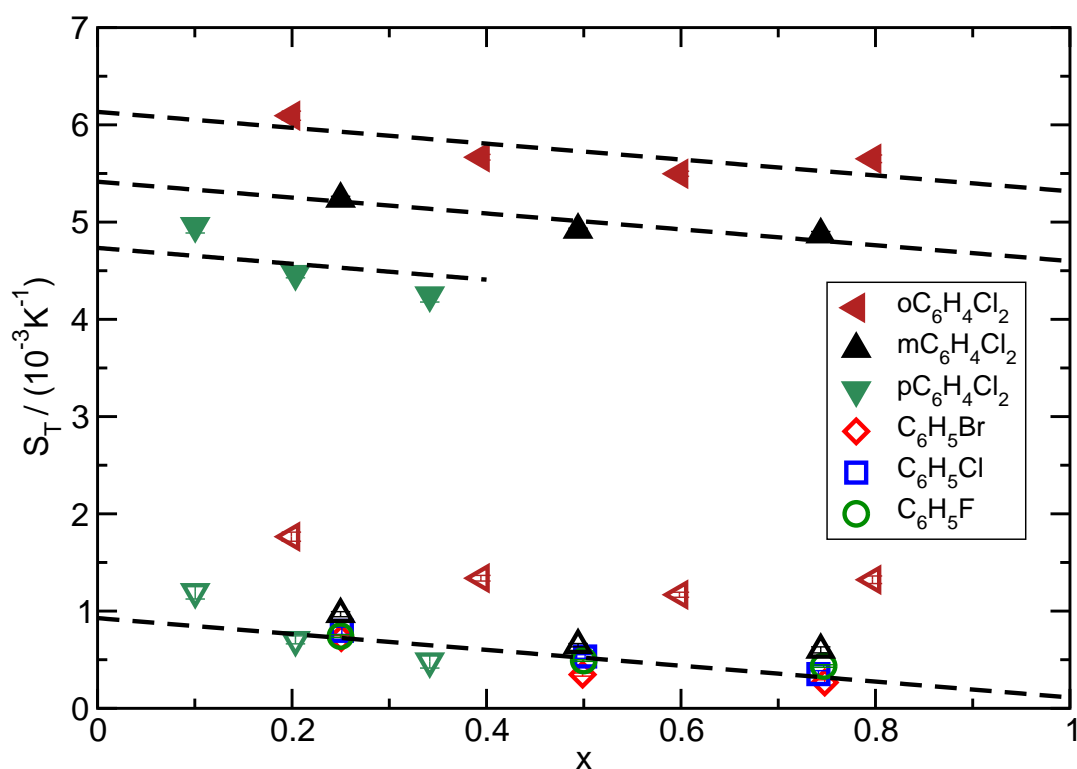


Abbildung 5.10: Soret-Koeffizient S_T von o -Dichlorbenzol (Dreieck nach links), m -Dichlorbenzol (Dreieck nach oben) und p -Dichlorbenzol (Dreieck nach unten) in Toluol als Funktion des Molenbruchs x des jeweiligen Dichlorbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die offenen Symbole sind die entsprechenden chemischen Beiträge nach Subtraktion des berechneten Isotopenbeitrags. Zum Vergleich ist der chemische Beitrag von Brombenzol (Rauten), Chlorbenzol (Quadrate) und Fluorbenzol (Kreise) in Toluol aus Abschnitt 5.4.1 eingetragen.

in allen drei Konzentrationsverläufen vermuten. Zur weiteren Untersuchung soll diese jedoch erst einmal vernachlässigt werden und im nächsten Abschnitt gemeinsam mit den Beobachtungen der Dichlorbenzol/Cyclohexan-Mischungen erörtert werden.

Zunächst soll der Isotopenbeitrag in den Mischungen untersucht werden. Dieser wird für die drei Mischungen wie im vorangegangenen Abschnitt mit den in Kap. 5.3 bestimmten Koeffizienten a und b und den Moleküleigenschaften aus Tab. 5.2 bestimmt. Die Berechnung liefert für die Mischung p -Dichlorbenzol/Toluol den Isotopenbeitrag $S_T^{p/T,iso} = 3.76 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, für m -Dichlorbenzol in Toluol $S_T^{m/T,iso} = 4.27 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für o -Dichlorbenzol in Toluol $S_T^{o/T,iso} = 4.33 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Analog zu den Mischungen der einfach halogenierten Benzole werden diese Beiträge von den gemessenen S_T subtrahiert, so dass nur die chemischen Beiträge, welche in Abb. 5.10 als offene Dreiecke dargestellt sind, übrig bleiben. Man erkennt, dass die chemischen Beiträge des Soret-Koeffizienten von p -Dichlorbenzol und m -Dichlorbenzol fast identisch mit denen der einfach halogenierten Benzole (offene Rauten, Quadrate und Kreise) sind, wobei die Werte für die Mischung p -Dichlorbenzol/Toluol etwas unterhalb der Werte der Mi-

schung *m*-Dichlorbenzol/Toluol liegen. Für die Mischung *o*-Dichlorbenzol/Toluol erhält man zwar, wie oben bereits festgestellt, eine sehr ähnliche Konzentrationsabhängigkeit von S_T^{chem} , jedoch einen betragsmäßig größeren chemischen Beitrag, dessen Abstand zur Mischung *m*-Dichlorbenzol/Toluol deutlich größer ist als deren Abstand zur Mischung *p*-Dichlorbenzol/Toluol.

Da die zweifach halogenierten Dichlorbenzole sich in wichtigen physikalischen Größen voneinander und von den Halogenbenzolen unterscheiden, konnte nicht davon ausgegangen werden, dass die chemischen Beiträge des Soret-Koeffizienten S_T^{chem} identisch mit denen der einfach halogenierten Benzole im gleichen Lösungsmittel sind. Überraschenderweise stimmen die Ergebnisse in zwei der drei Mischungen trotzdem relativ gut mit den vorherigen Ergebnissen überein, während die dritte Mischung *o*-Dichlorbenzol/Toluol etwas abweicht. Ein Ansatz für eine mögliche Erklärung hierfür und für die Konzentrationsabhängigkeit wird im Abschnitt 5.5.3 diskutiert.

5.5.2 Isotopenbeitrag in Dichlorbenzol/Cyclohexan-Mischungen

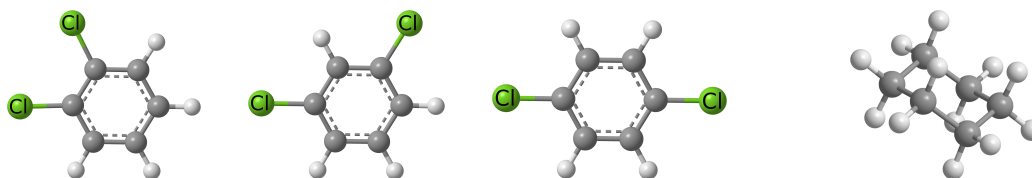


Abbildung 5.11: *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol mit dem Mischungspartner Cyclohexan

Um die Beobachtung aus dem vorherigen Abschnitt zu überprüfen, wurden die Dichlorbenzole zusätzlich in Cyclohexan als Mischungspartner untersucht, da auch hier Vergleichswerte der einfachen Halogenbenzole aus Abschnitt 5.4.3 vorliegen. Die Moleküle sind in Abb. 5.11 gezeigt. Die Ergebnisse der Messungen bei $T = 25^\circ\text{C}$ sind in Abb. 5.12 zu sehen. Der Soret-Koeffizient der Dichlorbenzole in Cyclohexan ist wieder gegen den Molenbruch x des jeweiligen Dichlorbenzols aufgetragen. Analog zu den Mischungen mit Toluol nimmt der Soret-Koeffizient der Dichlorbenzole in Cyclohexan in der gleichen Reihenfolge vom *p*-Dichlorbenzol zum *o*-Dichlorbenzol zu, wobei der Betrag vergleichbar mit dem Soret-Koeffizienten der Mischung Brombenzol/Cyclohexan aus Abb. 5.8 ist. Vergleicht man die Konzentrationsabhängigkeit mit derjenigen der Halogenbenzole aus Abb. 5.8, so kann auch hier wieder eine große Ähnlichkeit festgestellt werden. Der Betrag von S_T variiert erneut etwas stärker mit der Konzentration im Vergleich mit Toluol (Abb. 5.10) und man kann eine leichte Krümmung der Kurve erkennen. Berechnet man den Isotopenbeitrag analog zu den vorherigen Kapiteln erhält man für die Mischung *p*-Dichlorbenzol/Cyclohexan $S_T^{p/Ch,iso} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, für *m*-Dichlorbenzol/Cyclohexan $S_T^{m/Ch,iso} = 5.27 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für *o*-Dichlorbenzol/Toluol $S_T^{o/Ch,iso} = 5.33 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Die nach Abzug dieser Werte resultierenden chemischen Beiträge sind in Abb. 5.12 wiederum als offene Dreiecke zu

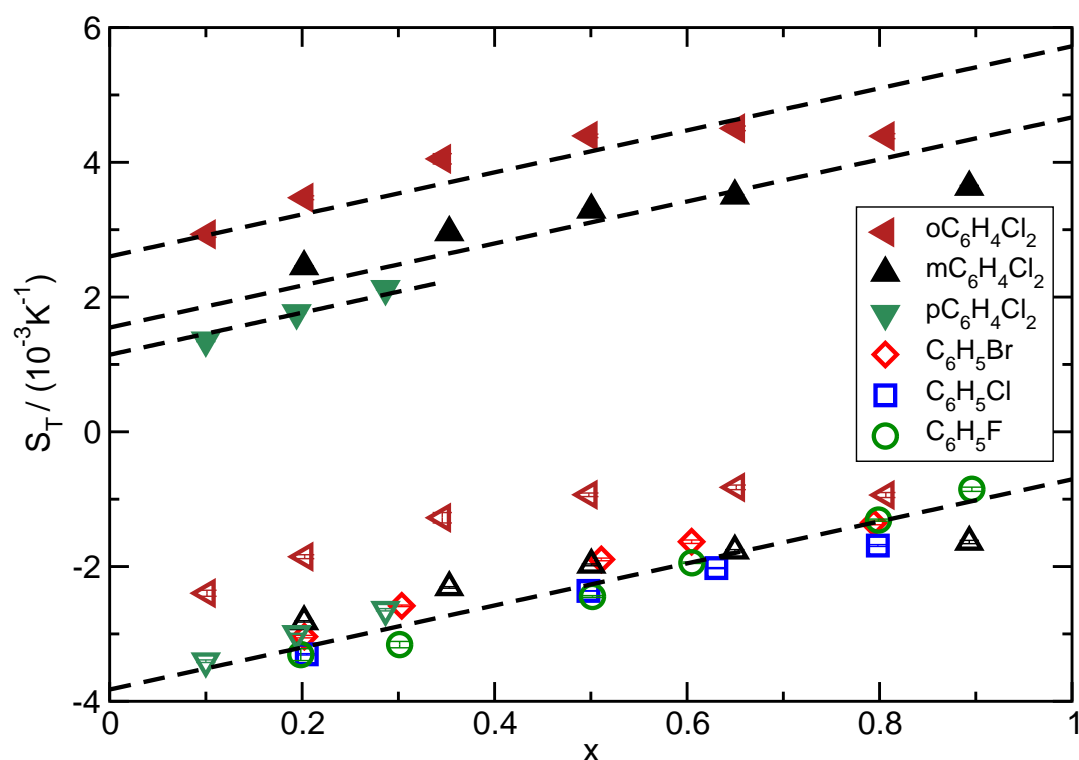


Abbildung 5.12: Soret-Koeffizient S_T von *o*-Dichlorbenzol (Dreieck nach links), *m*-Dichlorbenzol (Dreieck nach oben) und *p*-Dichlorbenzol (Dreieck nach unten) in Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs x des Dichlorbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die offenen Symbole sind die entsprechenden chemischen Beiträge nach Subtraktion des berechneten Isotopenbeitrags. Zum Vergleich ist der chemische Beitrag von Brombenzol (Rauten), Chlorbenzol (Quadrate) und Fluorbenzol (Kreise) in Cyclohexan aus Abschnitt 5.4.3 eingetragen.

sehen. Außerdem sind erneut die chemischen Beiträge der Halogenbenzol/Cyclohexan-Mischungen als offene Kreise, Quadrate und Rauten eingezeichnet. Die resultierenden chemischen Beiträge von S_T der Mischungen nehmen wiederum von *p*- über *m*- zum *o*-Dichlorbenzol/Cyclohexan zu, wobei die beiden ersten Mischungen fast identisch mit dem chemischen Beitrag der Halogenbenzol/Cyclohexan-Mischungen sind. S_T^{chem} der Mischung *o*-Dichlorbenzol/Cyclohexan liegt wie im Falle des Lösungsmittels Toluol deutlich oberhalb der anderen Beiträge.

5.5.3 Diskussion und Ausblick

In den vorherigen Abschnitten wurden erste Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten der Mischungen aus den drei Isomeren des Dichlorbenzol in den Lösungsmitteln Toluol und Cyclohexan präsentiert. Der nach Abzug des berechneten Isotopenbeitrags resultierende chemische Beitrag nimmt dabei vom symmetrischen *p*-Dichlorbenzol über das *m*-Dichlorbenzol zum *o*-Dichlorbenzol zu, wobei er in den beiden ersten Fällen fast iden-

Molekül	μ/D	Molekül	μ/D
Benzol	0	Cyclohexan	0
Fluorbenzol	1.60 ± 0.03	Toluol	0.375 ± 0.010
Chlorbenzol	1.69 ± 0.03	<i>o</i> -Difluorbenzol	2.46 ± 0.05
Brombenzol	1.70 ± 0.03	<i>m</i> -Difluorbenzol	1.51 ± 0.02
<i>o</i> -Dichlorbenzol	2.50 ± 0.05	<i>p</i> -Difluorbenzol	0
<i>m</i> -Dichlorbenzol	1.72 ± 0.09	<i>p</i> -Chlorfluorbenzol	0.12 ± 0.01
<i>p</i> -Dichlorbenzol	0	1,2,4-Trifluorbenzol	1.402 ± 0.009

Tabelle 5.3: Dipolmoment von Benzol, Benzolderivaten und Cyclohexan aus Ref. [124].

tisch mit S_T^{chem} der Halogenbenzole in dem jeweiligen Lösungsmittel ist. Der chemische Beitrag der Mischung mit *o*-Dichlorbenzol ist in beiden Lösungsmitteln deutlich positiver als der chemische Beitrag der einfach halogenierten Benzole in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Zur weiteren Untersuchung dieses Ergebnisses wurde versucht, den Soret-Koeffizienten der Mischung *m*-Dichlorbenzol/*o*-Dichlorbenzol zu messen. Da der Unterschied der Brechungsindizes der beiden Substanzen mit $\Delta n = 0.0052$ jedoch sehr klein ist, konnte mithilfe des TDFRS-Experiment kein zuverlässiger Wert für den Soret-Koeffizienten bestimmt werden.

Eine ausführliche Erklärung obiger Beobachtung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Ein möglicher Ansatz liegt in den verschiedenen Dipolmomenten der unterschiedlich halogenierten Benzole. Betrachtet man die Dipolmomente in Tab. 5.3, so stellt man fest, dass der chemische Beitrag des Soret-Koeffizienten in Abb. 5.10 und 5.12 mit steigendem Dipolmoment des Halogenbenzols positiver wird, d. h. das Isomer mit dem größeren Dipolmoment verhält sich thermophober. Auch die unterschiedlich stark ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten sowohl der Halogenbenzole als auch der Dichlorbenzole in den verschiedenen Lösungsmitteln könnte durch die unterschiedlichen Dipolmomente der Mischungspartner beeinflusst sein.

Um dies jedoch genauer verstehen zu können, sind in Zukunft noch weitere Messungen notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Als geeignete Substanzen bieten sich die weiteren Dihalogenbenzole und Trihalogenbenzole, insbesondere jene mit mehreren unterschiedlichen Substituenten an, da so das Dipolmoment der Mischungspartner systematisch variiert werden kann. Somit ist es vielleicht möglich, die Abhängigkeit des chemischen Beitrags vom Dipolmoment (siehe Tab. 5.3) der Mischungspartner zu bestimmen.

5.6 Anwendung der Theorie auf Literaturdaten

In diesem Abschnitt soll versucht werden, Literaturdaten im Rahmen der vorgestellten Theorie zu beschreiben, um deren Allgemeingültigkeit zu untersuchen. Dazu werden die experimentell sehr gut untersuchten Mischungen aus den Lösungsmitteln Tetrachlormethan, Benzol und Cyclohexan herangezogen. Zusätzlich wird der Isotopeneffekt von

Cyclohexan(-d₁₂), welcher durch Messungen in verschiedenen Substanzen indirekt sehr gut bestimmt ist, betrachtet.

5.6.1 Isotopeneffekt des Cyclohexans

In seiner Arbeit [31] untersuchte Wittko den Einfluss einer Perdeuterierung von Cyclohexan in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Für den durch eine Perdeuterierung des Cyclohexans verursachten konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt $\Delta S_T = S_T^{y,C_6D_{12}}(x) - S_T^{y,C_6H_{12}}(x)$ erhielt er aus Mischungen mit sieben unterschiedlichen Substanzen einen Mittelwert $\overline{\Delta S_T} \approx -0.99 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Seine Schlussfolgerung aus dieser Tatsache lautete, dass für die Mischung Cyclohexan/Cyclohexan-d₁₂ ein Soret-Koeffizient $S_T^{C_6H_{12},C_6D_{12}} \approx -1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ zu erwarten ist. Ein experimenteller Nachweis ist mit optischen Methoden zur Zeit nicht möglich, da der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial x)_{p,T} \approx 0.004$ zu klein ist.

Da es mithilfe der in Kap. 5.3 experimentell bestimmten Translations- und Librationskoeffizienten möglich sein sollte, den Isotopenbeitrag zu bestimmen, erfolgt an dieser Stelle ein Vergleich mit den Ergebnissen von Wittko. Mit den in Tab. 5.4 aufgeführten Massen und Trägheitsmomenten der beiden Moleküle erhält man für den Isotopenbeitrag $S_{T,theo}^{C_6H_{12},C_6D_{12}} = -1.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Vergleicht man diesen Wert mit jenem von Wittko, so stellt man fest, dass erneut das Vorzeichen übereinstimmt, die Theorie jedoch den Isotopenbeitrag um gut 50 Prozent überschätzt. Eine experimentelle Bestimmung des Isotopenbeitrags der Mischung Cyclohexan/Cyclohexan-d₁₂ mit nicht optischen Methoden könnte somit auch dazu beitragen zu klären, ob die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie den Isotopenbeitrag wirklich überschätzt.

5.6.2 Binäre Mischungen aus Tetrachlormethan, Benzol und Cyclohexan

In Ref. [125, 126] sind die Soret-Koeffizienten der Mischungen aus Tetrachlormethan, Benzol und Cyclohexan zu finden. Diese drei Substanzen sind praktisch identisch in Bezug auf ihre Größe und ihre Lennard-Jones-Parameter [91, 127]. Zunächst sollen die Mischungen Tetrachlormethan/Benzol und Tetrachlormethan/Cyclohexan behandelt werden, da beim Mischen der Substanzen keine Volumenänderung auftritt und sie sich in Bezug auf den Soret-Koeffizienten als ideale „Isotopen“-Mischungen verhalten. In Abb. 5.13 ist der Soret-Koeffizient in Abhängigkeit des Molenbruchs x des Tetrachlormethans gezeigt. In beiden Mischungen zeigt S_T nur eine sehr geringe Konzentrationsabhängigkeit. Die eingezeichneten Linien sind die mit dem Translations- und Librationskoeffizienten aus Abschnitt 5.3 berechneten Isotopenbeiträge. Die verwendeten Massen und Trägheitsmomente sind in Tab. 5.4 zu finden. Als Ergebnis erhält man für die Mischung Tetrachlormethan/Benzol $S_T^{iso} = 6.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für Tetrachlormethan/Cyclohexan $S_T^{iso} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Wie in Abb. 5.13 zu erkennen ist, beschreiben die berechneten Werte für den Isotopenbeitrag die Messdaten sehr gut. Daraus kann gefolgert werden, dass der Soret-Koeffizient auch bei diesen chemisch sehr ähnlichen Substanzen vom Isotopenbeitrag dominiert wird und nur ein kleiner chemischer Beitrag zu S_T beiträgt.

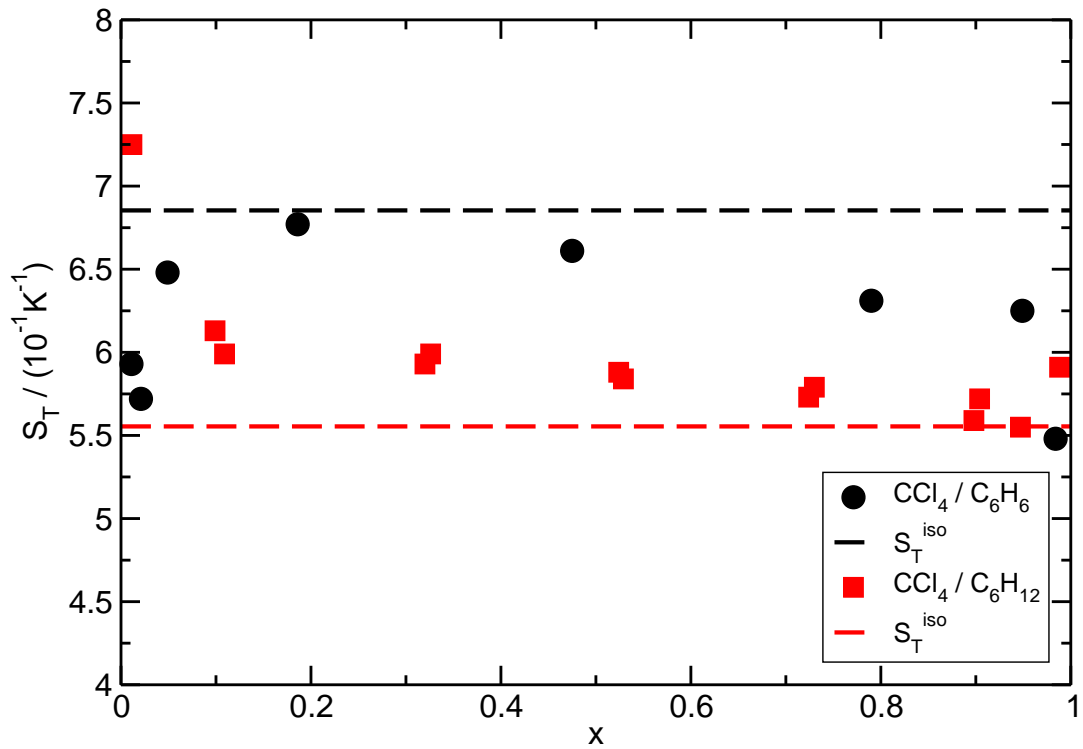


Abbildung 5.13: Soret-Koeffizient S_T von Tetrachlormethan in Benzol (schwarze Kreise) und Cyclohexan (rote Quadrate) als Funktion des Molenbruchs x des Tetrachlormethans bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Messdaten sind aus Story et al. [125, 126] entnommen. Die gestrichelten Linien sind die mit der vorgestellten Theorie berechneten Isotopenbeiträge.

Eine etwas andere Situation liegt im Fall der Mischung Benzol/Cyclohexan vor. Im Gegensatz zu den Mischungen mit Tetrachlormethan tritt beim Mischen von Benzol und Cyclohexan eine Volumenänderung auf, d. h. das Exzess-Volumen ist ungleich Null. Wie im Folgenden zu sehen ist, zeigt der Soret-Koeffizient dieser Mischung eine starke Konzentrationsabhängigkeit, so dass der Soret-Koeffizient nicht allein durch den konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt beschrieben werden kann. Zur genaueren Betrachtung werden an dieser Stelle die Ergebnisse von Wittko herangezogen. Dieser untersuchte in seiner Arbeit [31] binäre Mischungen, bestehend aus unterschiedlich isotopensubstituierten Benzolen und Cyclohexanen. Durch Anpassen der Gleichung

$$S_T = a_M \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} + b_I \frac{I_1 - I_2}{I_1 I_2} + S_T^{chem} ,$$

wobei S_T^{chem} dem chemischen Beitrag entspricht, an die Messdaten der unterschiedlichen Mischungen gelang es, die Koeffizienten $a_M = 312 \times 10^{-3} \text{ uK}^{-1}$ und $b_I = 536 \times 10^{-3} \text{ u}^2 \text{K}^{-1}$ für dieses System zu bestimmen. Jedoch können diese Koeffizienten nicht direkt mit den Koeffizienten a und b der in dieser Arbeit vorgestellten Theorie verglichen werden. Denn Wittko benutzte zur Auswertung ausschließlich die Flächenträgheitsmomente, welche in Tab. 5.4 mit $I_{s,3}$ bezeichnet werden, da er nach Bauer [128] argumentierte, dass die Rotation in der Molekülebene die dominante Rotationsbewegung sei, während die Rotation um die anderen Achsen durch benachbarte Moleküle behindert wird. Jedoch genau diese vernachlässigte Behinderung der Rotation, und die daraus folgende Libration der Moleküle, ist die Grundlage der neu entwickelten Theorie.

Im Folgenden soll der resultierende chemische Beitrag aus der Arbeit von Wittko mithilfe des über die neu entwickelte Theorie bestimmten chemischen Beitrags verglichen werden. Dazu sind in Abb. 5.14 zunächst die Daten für den chemischen Beitrag des Soret-Koeffizienten aus Ref. [31] (schwarze Symbole) zu sehen. Aufgetragen ist S_T^{chem} als Funktion des Molenbruchs x von Benzol bei $T = 25^\circ \text{C}$. Die schwarze Linie beschreibt die Anpassung von Wittko an die Werte des chemischen Beitrags für die unterschiedlichen Mischungen. Wie gut zu erkennen ist, liegen die chemischen Beiträge alle auf einer Kurve.

Die roten Symbole stellen jeweils den chemischen Beitrag der Mischungen dar, welcher sich durch Subtraktion des mit der in dieser Arbeit vorgestellten Theorie berechneten, für alle Mischungen negativen, Isotopenbeitrags von den Messwerten des Soret-Koeffizienten aus der Arbeit von Wittko [31] ergibt. Die verwendeten Massen und Trägheitsmomente sind in Tab. 5.4 aufgelistet. Man stellt fest, dass die chemischen Beiträge der Mischungen, welche Cyclohexan als zweite Mischungskomponente (offene rote Symbole) enthalten, gut aufeinanderfallen. Der durch Subtraktion des berechneten Isotopenbeitrags erhaltene chemische Beitrag aller Mischungen stimmt somit recht gut überein. Da die Werte alle etwas oberhalb der Werte von Wittko liegen, ist der in dieser Arbeit berechnete Isotopenbeitrag für alle Mischungen etwas größer als der von Wittko bestimmte. Hier soll aber nochmals angemerkt werden, dass die Parameter a und b aus den Messungen in Kap. 5.3 der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden und nicht an die Messdaten angepasst wurden.

Die chemischen Beiträge der Mischungen mit Cyclohexan- d_{12} als zweite Mischungskomponente (volle rote Symbole) fallen ebenfalls gut aufeinander. Allerdings liegen diese

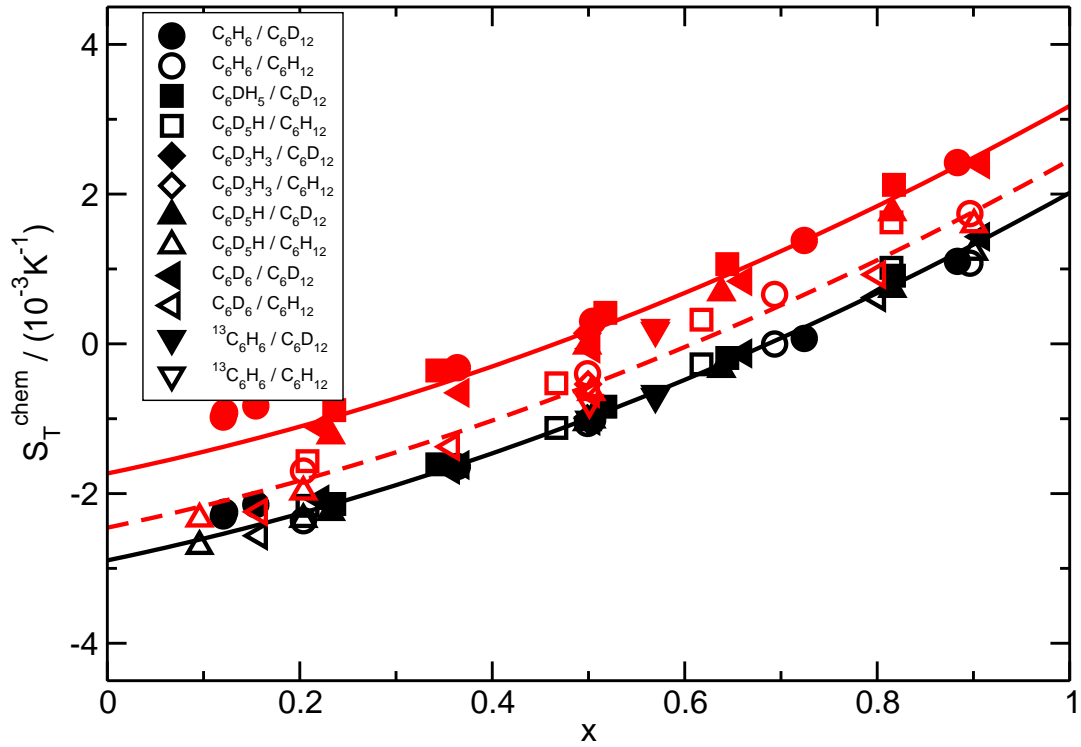


Abbildung 5.14: Chemischer Beitrag S_T^{chem} mehrerer Benzol/Cyclohexan-Mischungen als Funktion des Molenbruchs x von Benzol bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die schwarzen Symbole stellen den von Wittko [31] empirisch bestimmten chemischen Beitrag dar. Die roten Symbole, welche auch durch die Legende den Mischungen zuzuordnen sind, sind die chemischen Beiträge, welche durch Subtraktion des in dieser Arbeit berechneten Isotopenbeitrags vom Messwert aus Ref. [31], erhalten wurden. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der Anpassung von Wittko an seine Werte. Die rote durchgezogene Linie beschreibt eine Anpassung mit der gleichen Steigung und Krümmung an die in dieser Arbeit berechneten Werte der Mischungen mit Cyclohexan- d_{12} , die gestrichelte Linie an die Mischungen mit Cyclohexan.

Werte alle deutlich über denen der Mischungen mit Cyclohexan, was nicht der Erwartung, dass alle Werte aufeinanderfallen sollten, entspricht. Um diese Abweichung der Theorie genauer zu untersuchen wurde an beide Datensätze eine Anpassung (rote Linien) mit der gleichen Steigung und Krümmung der schwarze Kurve gemacht. Vergleicht man den Abstand ($\approx 0.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) der beiden roten Kurven mit der Überschätzung des Isotopeneffekts des Cyclohexans aus Abschnitt 5.6.1, so sind diese Werte fast identisch. Die Abweichung der beiden roten Kurven kann somit auf diese Überschätzung zurückgeführt werden.

Substanz s	M/u	$I_{s,1}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	$I_{s,2}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	$I_{s,3}/(\text{u}\text{\AA}^2)$
Benzol	78.11	88.9	88.9	177.8
Benzol- $^{13}\text{C}_6$	84.07	94.7	94.7	189.4
Benzol-d ₁	79.12	89.2	95.4	184.6
Benzol-d ₃	81.13	98.6	98.6	197.2
Benzol-d ₅	83.14	101.7	108.0	209.7
Benzol-d ₆	84.15	108.0	108.0	216.1
Cyclohexan	84.16	116.8	116.8	204.1
Cyclohexan-d ₁₂	96.23	153.4	153.4	254.9
Tetrachlormethan	153.82	286.0	286.0	286.0

Tabelle 5.4: Molare Masse M und Trägheitsmomente $I_{s,1}$, $I_{s,2}$ und $I_{s,3}$ der isotopensubstituierten Benzole und Cyclohexane sowie von Tetrachlormethan.

5.7 Diskussion der Abweichung zwischen Theorie und Experiment

Obwohl die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr überzeugend ist, soll an dieser Stelle etwas genauer auf die Koeffizienten a und b eingegangen werden. Während der experimentelle Wert für den Librationskoeffizienten $b_{exp} = 0.0022 \text{ K}^{-1}$ sehr gut mit der theoretischen Vorhersage $a \approx b \approx 0.0021 \text{ K}^{-1}$ übereinstimmt, ist der experimentelle Wert für den Translationskoeffizienten $a_{exp} = 0.0109 \text{ K}^{-1}$ ungefähr fünfmal so groß. Die Koeffizienten a und b konnten in der theoretischen Herleitung nicht explizit berechnet werden, da einerseits Daten über die zur Berechnung des Pseudo-Grüneisen-Parameters benötigten Eigenschaften in der Literatur rar sind und andererseits die Translations- und Librations-Frequenzen als ungefähr gleich angenommen werden mussten. Da a und b quadratisch von den Frequenzen abhängen, soll durch folgende einfache Abschätzung des Verhältnisses ν_{tr}/ν_{lib} versucht werden, diese Diskrepanz zu erklären. Für die translatorische Bewegung des Moleküls kann man $\langle x^2 \rangle K \sim k_B T$ schreiben, wobei x die charakteristische Amplitude der Vibration und K die Federkonstante ist. Diese ist über $K = M\omega^2$ mit der Kreisfrequenz ω und der Masse M verknüpft. Damit erhält man für die translatorischen Oszillationen im klassischen Grenzfall

$$\langle x^2 \rangle M \omega_{tr}^2 \sim k_B T . \quad (5.37)$$

Analog ergibt sich für die Librationen

$$\langle \phi^2 \rangle I \omega_{lib}^2 \sim k_B T , \quad (5.38)$$

wobei I das Trägheitsmoment und ϕ der charakteristische Winkel der Libration ist. Durch Division der beiden Gleichungen (5.37) und (5.38) erhält man für das Frequenzverhältnis

$$\frac{\nu_{tr}^2}{\nu_{lib}^2} = \frac{I}{M} \frac{\langle \phi^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle} . \quad (5.39)$$

Setzt man für das Trägheitsmoment und die Masse die Werte für Benzol aus Tab. 5.2 ein, so folgt für deren Verhältnis $I/M = 1.138 \text{ \AA}^2$. Die Werte für die *Käfig*-Parameter $\langle x^2 \rangle$ und $\langle \phi^2 \rangle$ findet man bei Magro et al. [119]:

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = 0.16 \text{ \AA} , \quad (5.40)$$

$$\langle \phi^2 \rangle^{1/2} = 11^\circ = 0.192 \text{ rad} . \quad (5.41)$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. (5.39) erhält man für das Verhältnis $\nu_{tr}^2/\nu_{lib}^2 = 1.64$. Diese grobe Abschätzung führt also zu einem Translationskoeffizienten a , welcher ungefähr nur 1.64 mal größer ist als der Librationskoeffizient b . Dies erklärt daher nur einen Teil des Verhältnisses $a/b \approx 5$ aus dem Experiment. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz könnte auch der hier komplett vernachlässigte *kinetische Beitrag* sein, welcher sich beispielsweise in klassischen Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen zeigt. Aufgrund der Näherungen, welche beispielsweise bei der Berechnung eines gemeinsamen Pseudo-Grüneisen-Parameters gemacht werden mussten, kann hier jedoch keine weitere Aussage gemacht werden. Zur weiteren Aufklärung sind noch weitere Forschungen notwendig.

5.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass der Isotopeneffekt, dessen Ursache in den Differenzen der Massen und Trägheitsmomenten der Moleküle liegt, nicht nur auf Isotopenmischungen oder Isotopensubstitutionen nicht-isotoper Mischungen beschränkt ist. Der thermodynamische Anteil des Isotopenbeitrags kann als Quanteneffekt betrachtet werden, der bei Raumtemperatur von Librations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle stammt. In vielen molekularen Mischungen tritt er als signifikanter Beitrag des Soret-Koeffizienten auf und im Fall chemisch sehr ähnlicher Moleküle kann er sogar den dominanten oder einzigen Beitrag zum Soret-Koeffizienten darstellen.

Dazu wurde zunächst eine mikroskopische Theorie im Rahmen des thermodynamischen Mechanismus zur Beschreibung des Isotopeneffekts vorgestellt, welche erstmals eine theoretische Bestimmung des Translationskoeffizienten a und des Librationskoeffizienten b ermöglicht. Es wurde gezeigt, dass der Isotopenbeitrag auf die Translations- und Rotationsoszillationen der Moleküle in der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Diese Oszillationen erzeugen einen Partialdruck in der Mischung, dessen Gradient proportional zum Isotopenbeitrag ist.

In Experimenten mit Mischungen der Halogenbenzole konnten die beiden Koeffizienten a und b experimentell bestimmt werden. Obgleich noch Differenzen zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert für den Koeffizienten a auftreten, welche möglicherweise durch einen nicht berücksichtigten kinetischen Mechanismus erklärt werden können, konnte gezeigt werden, dass mithilfe der aus den Halogenbenzol-Mischungen bestimmten Koeffizienten der Isotopenbeitrag und der chemische Beitrag des Soret-Koeffizienten in Mischungen der Halogenbenzole mit den Lösungsmitteln Toluol, Benzol und Cyclohexan separiert werden konnten. Durch weitere Messungen an Dichlorbenzolen in den Lösungsmitteln Toluol und Cyclohexan konnten diese Ergebnisse bestätigt

werden. Auch ein Vergleich mit Literaturwerten lieferte eine gute Bestätigung der Theorie. Um jedoch die noch auftretenden Abweichungen, insbesondere des Isotopeneffekts des Cyclohexans, zu klären, sind weitere Untersuchungen notwendig.

6 Thermophobizität von Flüssigkeiten

Durch die in Kapitel 5 beschriebene Additivität des Isotopenbeitrags motiviert, wird in diesem Kapitel ein additives Modell zur Beschreibung der Thermophobizität, die Tendenz von Flüssigkeiten zur kalten Seite zu wandern, behandelt. Zu Beginn werden wichtige, benötigte Grundlagen sowie ein bereits bestehendes additives Modell für die sogenannte *Kälteaffinität* vorgestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Messungen des Soret-Koeffizienten und deren Verwendung zur Erweiterung des additiven Modells gezeigt. Mithilfe des thermodynamischen Faktors, für dessen Berechnung eine Gruppenbeitragsmethode vorgestellt wird, wird gezeigt, dass ein auf die Überführungswärmen weiterentwickeltes additives Modell einen erfolversprechenden Ansatz zur Beschreibung der Thermodiffusion in äquimolaren binären Mischungen liefert.

6.1 Spezielle Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die notwendigen Grundlagen, wie das chemische Potential, die Nichtidealität von Flüssigkeitsmischungen sowie eine konsistente Herleitung des Zusammenhangs zwischen dem Soret-Koeffizienten und der Überführungswärme, präsentiert. Außerdem wird ein bereits existierendes additives Modell für die sogenannte Kälteaffinität aufgegriffen, dass als Grundlage für die Interpretation der neuen Ergebnisse dient.

6.1.1 Chemisches Potential und thermodynamischer Faktor

Eine wichtige thermodynamische Größe stellt das chemische Potential dar. Dieses ist über die Änderung der freien Enthalpie G (Gibbs-Energie) des Systems mit der Zusammensetzung definiert. Da es unterschiedliche Definitionen gibt, sollen hier zwei von ihnen erwähnt werden: zunächst das *massenspezifische* chemische Potential μ , welches u. a. in der phänomenologischen Gleichung (2.5) von De Groot und Mazur [69] verwendet wird sowie das *molare* chemische Potential $\tilde{\mu}$.

Für einen reinen homogenen Stoff gelten die folgenden Definitionen:

$$\mu(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial m} \right)_{p, T} \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} . \quad (6.1)$$

Hierbei ist m die Masse und n die Molzahl. Die beiden Definitionen des chemischen Potentials sind über die molare Masse M durch $\tilde{\mu} = M\mu$ miteinander verknüpft.

μ beschreibt die Änderung der freien Enthalpie G des Systems, wenn man diesem eine bestimmte Masse hinzufügt. $\tilde{\mu}$ entspricht der Änderung der freien Enthalpie des Systems, wenn diesem eine bestimmte Stoffmenge der Substanz hinzugefügt wird. Mit Tilde gekennzeichnete Größen sind im Folgenden immer molare Größen.

Für mehrkomponentige Mischungen gilt für das molare chemische Potential einer Komponente i

$$\tilde{\mu}_i(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} . \quad (6.2)$$

Es beschreibt die Änderung der freien Enthalpie G wenn der Anteil des Stoffes i in der Mischung variiert wird (bei konstantem Druck, Temperatur und Stoffmenge aller anderen Komponenten).

6.1.1.1 Chemisches Potential von idealen und realen Mischungen

Aufgrund von Gleichgewichtsbetrachtungen kann für ideale Mischungen das chemische Potential der Komponente i als

$$\tilde{\mu}_i^{id}(p, T) = \tilde{\mu}_i^*(p, T) + RT \ln x_i \quad (6.3)$$

geschrieben werden [129]. Dabei ist $\tilde{\mu}_i^*$ das Potential der Reinkomponente.

Bei der Herstellung realer Mischungen treten jedoch meistens Mischungseffekte auf und thermodynamische Größen wie Innere Energie, Enthalpie und Wärmekapazität des Gesamtsystems setzen sich nicht mehr additiv aus den jeweiligen Werten der einzelnen Komponenten zusammen. Das chemische Potential der i -ten Komponente kann dann geschrieben werden als

$$\tilde{\mu}_i^{real}(p, T) = \tilde{\mu}_i^*(p, T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i , \quad (6.4)$$

wobei γ_i der Aktivitätskoeffizient ist. Dieser ist eine Funktion von p , T und allen Molbrüchen [129] und wurde erstmals von Arrhenius [130] zur exakten Beschreibung der Dissoziation benutzt. Das chemische Potential binärer Mischungen für die i -te Komponente setzt sich also aus drei Beiträgen zusammen: $\tilde{\mu}_i^*$ beschreibt das chemische Potential der Reinsubstanz i im gleichen Aggregatzustand und bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wie in der Mischung. Der Term $RT \ln x_i$ beschreibt die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang zur idealen Mischung. Der Unterschied zwischen idealem und realem Verhalten wird durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i berücksichtigt.

Im Grenzfall $x_i \rightarrow 1$ nähert sich das chemische Verhalten dem der Reinkomponente an:

$$\tilde{\mu}_i^{real}(p, T) = \tilde{\mu}_i^*(p, T) . \quad (6.5)$$

Außerdem gilt dann für den Aktivitätskoeffizienten γ_i :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln \gamma_i = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 . \quad (6.6)$$

6.1.1.2 Thermodynamischer Faktor

Eine aus dem chemischen Potential abgeleitete Größe ist der sogenannte *thermodynamische Faktor*. Er ergibt sich aus der partiellen Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration. Durch Ableiten des molaren chemischen Potentials der ersten Komponente $\tilde{\mu}_1$ aus Gl. (6.4) nach dem Molenbruch x_1 erhält man den Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \frac{1}{x_1} RT \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{p,T} \right]. \quad (6.7)$$

In der Literatur wird manchmal der gesamte Ausdruck als thermodynamischer Faktor [77, 131] bezeichnet, an anderer Stelle jedoch nur der Term in Klammern. Im Folgenden wird der Ausdruck $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ als thermodynamischer Faktor verwendet. Wie in Kap. 6.4 an mehreren Beispielen gezeigt wird, ist dieser eine stark konzentrationsabhängige Funktion, die charakteristisch für eine Mischung ist und insbesondere für polare Flüssigkeiten stark von eins abweicht. Für ideale Mischungen und in dem Grenzfall $x_i \rightarrow 0$ wird er eins.

Da in den phänomenologischen Gleichungen jedoch die Ableitung nach dem Massenbruch c verwendet wird, soll an dieser Stelle die benötigte Umrechnung gegeben werden. Mithilfe der Transformation zwischen den Konzentrationsangaben c und x [132]

$$c_k = \frac{x_k M_k}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{x_k M_k}{\bar{M}}, \quad (6.8)$$

wobei \bar{M} die mittlere molare Masse ist, erhält man den Zusammenhang zwischen den Ableitungen des chemischen Potentials nach dem Molenbruch x und nach dem Massenbruch c :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial c_1}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial c_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial c_1}\right)_{p,T} \frac{c_1 c_2}{x_1 x_2}. \quad (6.9)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (6.7) ergibt sich für die Ableitung des chemischen Potentials nach dem Massenbruch c :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial c_1}\right)_{p,T} = RT \frac{x_2}{c_1 c_2} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{p,T} \right]. \quad (6.10)$$

6.1.1.3 Kinetischer Diffusionskoeffizient und thermodynamischer Faktor

Der im letzten Abschnitt hergeleitete thermodynamische Faktor wird unter anderem auch zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten verwendet. Im Fall der Diffusion ist der Gradient des chemischen Potentials $\nabla \mu$ die treibende thermodynamische Kraft [104, 105]. Der messbare Ficksche Diffusionskoeffizient ist nach Gl. (2.11) gegeben durch:

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{p,T}. \quad (6.11)$$

Nach Einsetzen von Gl. (6.10) gilt für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{L_{11}Rx_2}{\rho_1 M_1 c_2^2} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right]. \quad (6.12)$$

Hier ist L_{11} der Onsager-Koeffizient der Diffusion, M_1 die Molmasse und γ_1 der Aktivitätskoeffizient der Komponente 1. Der Term $(L_{11}Rx_2)/(\rho_1 M_1 c_2^2)$ wird auch als Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient [133] oder kinetischer Diffusionskoeffizient [134] bezeichnet, der im Falle ähnlicher Viskositäten der Mischungspartner nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Dagegen ist der thermodynamische Faktor $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ stark konzentrationsabhängig und nur für den Grenzfall hinreichend verdünnter (oder idealer) Mischungen entspricht der kinetische dem Fickschen Diffusionskoeffizienten.

Die Variation des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration wurde genauer von Sanchez und Clifton [135] untersucht. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass der Diffusionskoeffizient einer binären Mischung durch die Diffusionskoeffizienten in den Grenzfällen der unendlichen Verdünnung $D_i^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} D_i$ und den thermodynamischen Faktor über die empirische Gleichung

$$D = (x_1 D_2^0 + x_2 D_1^0) \left[1 + m_D \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} \right] \quad (6.13)$$

beschrieben werden kann. Der Parameter m_D ist dabei eine empirisch bestimmte, systemspezifische Konstante.

6.1.2 Soret-Koeffizienten und Überführungswärmen

Zur Beschreibung der Thermodiffusion existieren unterschiedliche Modelle, welche den Soret-Koeffizienten S_T bzw. den Thermodiffusionsfaktor α_T mit den Überführungswärmen in Verbindung setzen. Erste Arbeiten wurden u. a. von Denbigh [44], Rutherford und Drickamer [46], Dougherty et al. [47, 48] veröffentlicht. Diese Idee wurde später von Shukla und Firoozabadi [49] und anderen wieder aufgegriffen. In einem Review-Artikel von Eslamian und Saghir [50] wird eine Zusammenfassung bisheriger Modelle gegeben, wobei zwischen statischen und dynamischen Modellen unterschieden wird. Während die statischen Modelle, z. B. das von Kempers [136], dabei ausschließlich darauf beruhen den Soret-Koeffizienten aus Gleichgewichtseigenschaften abzuleiten, benötigen die dynamischen Modelle zusätzlich Nichtgleichgewichts-Transporteigenschaften, wie die Aktivierungsenergien der Viskosität oder der Selbstdiffusion. Diese Modelle, bei denen die Überführungswärmen durch bestimmte Aktivierungsenergien abgeschätzt werden, wurden mehr oder weniger erfolgreich für einige Systeme getestet [45, 49–51]. Jedoch kommt es zwischen den einzelnen genannten Arbeiten immer wieder zu Mehr- und Doppeldeutigkeiten. Es werden u. a. verschiedene Referenzsysteme, absolute oder reduzierte Flüsse oder alternative Ausdrücke für die lokale Entropieproduktion verwendet. Dies führt zu feinen Unterschieden in der Definition der Onsager-Koeffizienten [71]. Obwohl alle diese Beschreibungen äquivalent sind, ist es nicht immer einfach zwischen diesen zu wechseln

und eindeutige Definitionen und Gleichungen zu benutzen. Im Folgenden soll daher eine konsistente Formulierung der linearen Gleichungen und der resultierenden Definitionen der Transportgleichungen und ihrer Beziehung zu den Überführungswärmen gegeben werden, wie sie bereits in [137] präsentiert wurde.

Nach der Notation von de Groot und Mazur ([69] Kapitel XI, Gleichungen 218, 219) und den Konzepten von Tichacek et al. [45] können der reduzierte Wärmefluss \vec{J}_q und der Massenfluss \vec{J}_1 in einer binären Mischung ($n = 2$ Komponenten) in der Abwesenheit externer Kräfte und Druckgradienten (mechanisches Gleichgewicht) geschrieben werden als [71]

$$\vec{J}_q = -L_{qq} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} - L_{q1} \frac{(\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T}}{c_2 T} \vec{\nabla} c_1, \quad (6.14)$$

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} - L_{11} \frac{(\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T}}{c_2 T} \vec{\nabla} c_1. \quad (6.15)$$

L_{qq} , L_{11} und $L_{1q} = L_{q1}$ sind die Onsager-Koeffizienten, T ist die Temperatur und c_1 und $c_2 = 1 - c_1$ die Massenbrüche der Komponente 1 bzw. 2. Das chemische Potential pro Masse der Komponente 1 mit der Masse m_1 ist nach Gl. (6.1) und Gl. (6.2) definiert als

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial m_1} \right)_{p,T,m_2}, \quad (6.16)$$

wobei G die freie Enthalpie der Mischung ist.

Der *reduzierte Wärmefluss* \vec{J}_q und der *totale Wärmefluss* \vec{J}_q sind über die Beziehung

$$\vec{J}_q = \vec{J}_q + (h_1 - h_2) \vec{J}_1 \quad (6.17)$$

miteinander verknüpft. Hier ist h_k die partielle spezifische Enthalpie der Komponente k . Die phänomenologischen Gleichungen für die Flüsse (6.14) und (6.15) wurden für das baryzentrische Bezugssystem mit dem Massenbruch c_k als Konzentrationseinheit geschrieben. Aufgrund der Massenerhaltung gibt es nur einen unabhängigen Fluss ($\vec{J}_1 = -\vec{J}_2$) in einer binären Mischung. Die *absoluten Flüsse im Laborsystem* lauten ([69], Kapitel XI, Gleichungen 263, 264)

$$\vec{J}_k^{abs} = \rho_k \vec{v}_k = \vec{J}_k + \rho_k \vec{v} \quad (k = 1..n), \quad (6.18)$$

$$\vec{J}_q^{abs} = \vec{J}_q + h \rho \vec{v} = \vec{J}_q + \sum_{k=1}^n h_k \rho_k \vec{v}_k. \quad (6.19)$$

Hierbei ist \vec{v}_k die absolute Geschwindigkeit der Komponente k im Laborsystem, ρ_k deren Dichte und $\vec{v} = \sum_{k=1}^n (\rho_k \vec{v}_k) / \rho$ die baryzentrische Geschwindigkeit. Der reduzierte Fluss \vec{J}_q ist invariant beim Wechsel vom relativen zum absoluten Fluss [69].

Die Überführungswärmen sind für isotherme Systeme durch die Beziehung der Wärmeflüsse bei verschwindendem Temperaturgradienten ($\vec{\nabla} T = 0$) zu den entsprechenden

Massenflüssen definiert:

$$\vec{J}_q = \sum_{k=1}^{n-1} Q_k^* \vec{J}_k, \quad (6.20)$$

$$\vec{J}'_q = \sum_{k=1}^{n-1} Q_k'^* \vec{J}_k, \quad (6.21)$$

$$\vec{J}_q^{abs} = \sum_{k=1}^n Q_{k,abs}^* \vec{J}_k^{abs}, \quad (6.22)$$

$$\vec{J}_q^{abs} = \vec{J}'_q = \sum_{k=1}^n Q_{k,abs}'^* \vec{J}_k^{abs}. \quad (6.23)$$

Q_k^* und $Q_k'^*$ werden *Überführungswärme* bzw. *reduzierte Überführungswärme* genannt. $Q_{k,abs}^*$ und $Q_{k,abs}'^*$ sind die *absolute* bzw. *absolute reduzierte* Überführungswärme. Diese sind über

$$Q_{k,abs}^* = Q_{k,abs}'^* + h_k \quad (6.24)$$

miteinander verknüpft, während für die absoluten und relativen (reduzierten) Überführungswärmen gilt ([69] Kapitel XI, Gleichungen 272,273):

$$Q_k^* = Q_{k,abs}^* - Q_{n,abs}^*, \quad \sum_{k=1}^n Q_{k,abs}^* \rho_k = h\rho, \quad (6.25)$$

$$Q_k'^* = Q_{k,abs}'^* - Q_{n,abs}'^*, \quad \sum_{k=1}^n Q_{k,abs}'^* \rho_k = 0. \quad (6.26)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (6.14) und (6.15) (mit $\vec{\nabla}T = 0$) in Gleichung (6.21), welche für binäre Mischungen mit $n = 2$ die Form $\vec{J}'_q = Q_1'^* \vec{J}_1$ annimmt, und unter Verwendung der Symmetrie-Beziehung $L_{q1} = L_{1q}$, kann die Überführungswärme durch die Onsager-Koeffizienten ausgedrückt werden:

$$Q_1'^* = Q_{1,abs}'^* - Q_{2,abs}'^* = \frac{L_{1q}}{L_{11}}. \quad (6.27)$$

Der Diffusionskoeffizient D und der Thermodiffusionskoeffizient D_T wurden in Kapitel 2.1.2 über Gl. (2.6)

$$\vec{J}_1 = -\rho D \vec{\nabla} c_1 - \rho c_1 c_2 D_T \vec{\nabla} T \quad (6.28)$$

eingeführt. Durch Vergleich von Gl. (6.15) mit Gl. (6.28) erhält man für den Diffusions- und den Thermodiffusionskoeffizienten die Ausdrücke

$$D = \frac{L_{11}}{\rho c_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{p,T}, \quad (6.29)$$

$$D_T = \frac{L_{1q}}{c_1 c_2 \rho T^2}. \quad (6.30)$$

Der Soret-Koeffizient kann mithilfe der Gleichungen (6.27), (6.29) und (6.30) durch die Überführungswärme und den thermodynamischen Faktor ausgedrückt werden:

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = \frac{Q_1'^*}{c_1 T (\partial \mu_1 / \partial c_1)_{p,T}} . \quad (6.31)$$

Anstelle der spezifischen sollen im Folgenden die molaren Größen verwendet werden. Der Übergang vom Massenbruch c_k zum Molenbruch x_k erfolgt über die Gleichung (6.8) und unter Verwendung des molaren chemischen Potentials $\tilde{\mu}_1 = \mu_1 M_1$. Damit erhält man für den Soret-Koeffizienten

$$S_T = \frac{Q_1'^* M_1 M_2}{T \bar{M} x_1 (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T}} . \quad (6.32)$$

Mit Ausnahme der relativen reduzierten Überführungswärme enthält der Ausdruck für den Soret-Koeffizient ausschließlich molare Größen. Daher sollen im nächsten Schritt die *absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen* eingeführt werden:

$$\tilde{Q}_{k,abs}'^* = Q_{k,abs}'^* M_k . \quad (6.33)$$

Nach Gl. (6.26) folgt mit den Gleichungen (6.33) und (6.8) somit für die relative reduzierte Überführungswärme:

$$Q_1'^* = Q_{1,abs}'^* \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right) = \frac{Q_{1,abs}'^*}{c_2} = \frac{\tilde{Q}_{1,abs}'^*}{M_1} \frac{\bar{M}}{x_2 M_2} = \frac{\tilde{Q}_{1,abs}'^* \bar{M}}{M_1 M_2} \left(1 + \frac{x_1}{x_2} \right) . \quad (6.34)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung [49]

$$x_1 \tilde{Q}_{1,abs}'^* + x_2 \tilde{Q}_{2,abs}'^* = 0 \quad (6.35)$$

erhält man:

$$Q_1'^* = Q_{1,abs}'^* - Q_{2,abs}'^* = \frac{\bar{M}}{M_1 M_2} \left(\tilde{Q}_{1,abs}'^* - \tilde{Q}_{2,abs}'^* \right) = \frac{\bar{M}}{M_1 M_2} \tilde{Q}_1'^* . \quad (6.36)$$

Durch Einsetzen von Gl. (6.36) in Gl. (6.32) folgt für den Soret-Koeffizienten:

$$S_T = \frac{\tilde{Q}_1'^*}{T x_1 (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T}} = \frac{\tilde{Q}_{1,abs}'^* - \tilde{Q}_{2,abs}'^*}{T x_1 (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T}} . \quad (6.37)$$

Die Gleichung (6.37) ist bis auf die unterschiedliche Vorzeichenskonvention identisch zur Arbeitsgleichung, welche von Shukla und Firoozabadi (Gleichung (16) in Ref. [49]) verwendet wird.

Mithilfe von $x_1 (\partial \tilde{\mu}_1 / \partial x_1)_{p,T} = RT[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ (Gl. (6.7)) ergibt sich schließlich der Zusammenhang zwischen dem Soret-Koeffizienten, den absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen und dem thermodynamischen Faktor:

$$S_T = \frac{\tilde{Q}_{1,abs}'^* - \tilde{Q}_{2,abs}'^*}{RT^2 \left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T} \right]} . \quad (6.38)$$

Die absolute molare reduzierte Überführungswärme $\tilde{Q}_{i,abs}^{*}$ der i -ten Komponente in J/mol ist die Wärmemenge, die von einem Volumenelement absorbiert (abgegeben) werden muss, um Druck und Temperatur in diesem Volumenelement konstant zu halten, wenn ein Mol der Komponente i aus dem (in das) Volumenelement heraus (hinein-) diffundiert [31, 44, 47, 48]. An Gl. (6.38) erkennt man, dass der Soret-Koeffizient im Nenner eine Größe enthält, welche aus der Gleichgewichtsthermodynamik erhalten werden kann, während nur die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen Nichtgleichgewichtseigenschaften sind.

6.1.3 Mischungsregel für den Soret-Koeffizienten

Basierend auf den im Kapitel 6.1.2 beschriebenen absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen, führte Wittko in seiner Dissertation [31] sogenannte *Kälteaffinitäten* s_T^i ein. Diese drücken die Tendenz der jeweiligen Substanz aus, zur kalten Seite zu wandern. Die Substanz mit der größeren Kälteaffinität reichert sich somit in einer Mischung auf der kalten Seite an. Der Soret-Koeffizient kann dann, unter Annahme ideales Verhaltens der Mischung, durch die Kälteaffinitäten der beiden Substanzen ausgedrückt werden:

$$S_T^{y,z} = s_T^y - s_T^z, \quad (6.39)$$

wobei $s_T^i = -W_{H,i}/(RT^2)$ nach Denbigh [44] über die Kohäsionsenergie $W_{H,i}$ ausgedrückt werden kann, welche benötigt wird, um ein Mol einer Substanz i aus einem festem Volumenelement zu entfernen. Im Gegensatz zu diesen Kohäsionsenergien nimmt Wittko an, dass die Werte von s_T^i charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Reinsubstanzen und unabhängig vom Mischungspartner sind. Die Substanzen können somit in einer Reihe steigender *Kälteaffinität* angeordnet werden, wobei der Nullpunkt dieser Reihe frei wählbar ist, da im Experiment nur Differenzen der Kälteaffinitäten gemessen werden können. In seiner Arbeit konnte Wittko zeigen, dass dieses einfache Modell nach Gl. (6.39) für fast-ideale, binäre, äquimolare Mischungen aus acht verschiedenen Lösungsmitteln überraschenderweise eine gute Korrelation zwischen den gemessenen und den aus den berechneten s_T^i bestimmten Soret-Koeffizienten für äquimolare binäre Mischungen zeigt, wie in Abb. 6.1 zu sehen ist. Dennoch gibt es vor allem bei Mischungen mit dem polaren Aceton signifikante Abweichungen, welche auf die Nichtidealität der Mischungen zurückzuführen sind. Des Weiteren ist unklar, inwiefern die Konzentrationsabhängigkeit von S_T in dieses einfache Modell eingearbeitet werden kann. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten auch Polyakov et al. [27] zeigen, dass für unterschiedlich verzweigte Heptanisomere und aromatische Komponenten eine Aufreihung der Substanzen nach ihrer *Wärmeaffinität* vorgenommen werden kann.

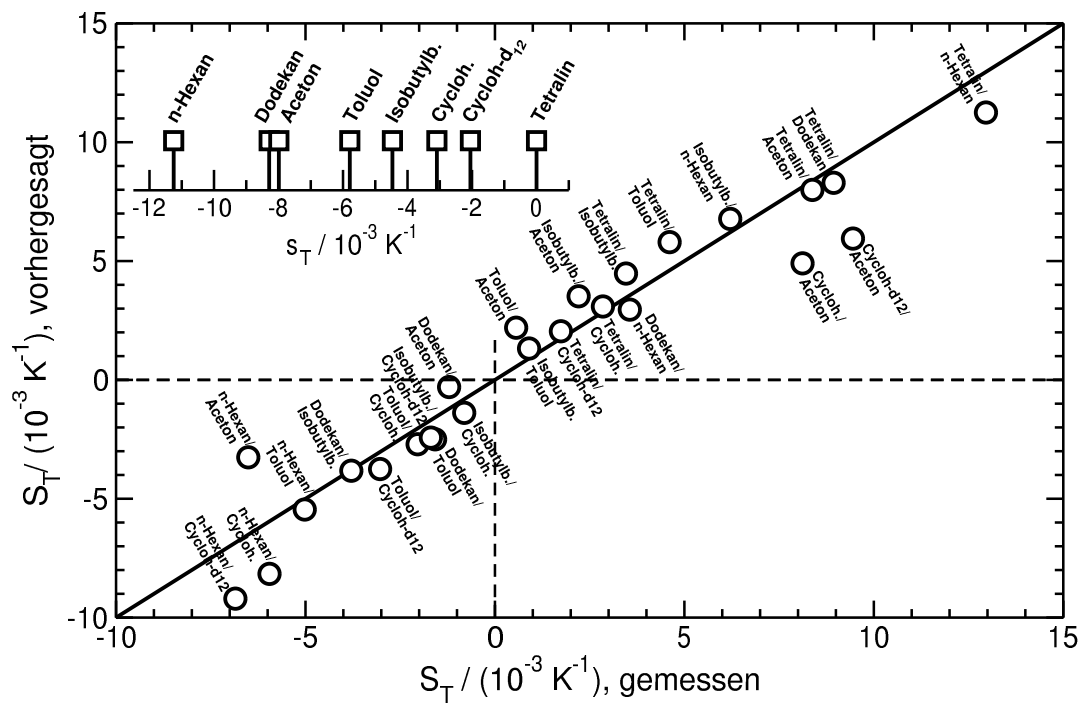


Abbildung 6.1: Korrelation der gemessenen und von einem einfachen additiven Modell vorhergesagten Werte des Soret-Koeffizienten für 25 binäre äquimolare Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Abbildung stammt aus Ref. [31].

6.2 Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten in Mischungen mit *cis*- bzw. *trans*-Decalin

In seiner Arbeit [31] hat Wittko den Soret-Koeffizienten von 25 aus $n(n-1)/2 = 28$ möglichen binären Mischungen von $n = 8$ verschiedenen Lösungsmitteln konzentrationsabhängig bei $T = 25^\circ\text{C}$ gemessen und durch Interpolation den Soret-Koeffizienten der äquimolaren Mischungen bestimmt. Um die Datenbasis zu erweitern, wurden diesem System in dieser Arbeit zunächst zwei weitere Substanzen, *cis*- und *trans*-Decalin, hinzugefügt. Da für die Mischung Isobutylbenzol/*cis*-Decalin aufgrund des zu geringen Unterschiedes im Brechungsindex keine Messung ausgewertet werden konnte, liegen nun weitere 16 Messreihen von binären Mischungen vor. Für alle Mischungen wurde mindestens bei drei Konzentrationen der Soret-Koeffizient bestimmt, wobei in fast allen Fällen versucht wurde die Konzentrationen $x = 0.25, 0.50$ und 0.75 zu verwenden. Die Mischungen, welche Cyclohexan(-d₁₂) und (*cis*-/*trans*-)Decalin enthalten, wurden bereits in der Diplomarbeit des Autors [89] ausführlich vermessen und nun zum Teil um zusätzliche Messungen ergänzt, so dass die Konzentrationsabhängigkeit genauer untersucht werden konnte.

In Abb. 6.2 sind die Soret-Koeffizienten der acht Lösungsmittel in den Decalin-Isomeren in Abhängigkeit vom Molenbruch x des jeweiligen Lösungsmittels bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ gezeigt. Die gestrichelten Linien sind an die Daten angepasste Parabeln, welche zur Bestimmung von S_T bei genau $x = 0.50$ in Kapitel 6.3 verwendet werden. Zunächst fällt auf, dass für die meisten Mischungen die Konzentrationsabhängigkeit relativ schwach ausgeprägt ist, die Datenpunkte monotonen Verhalten mit der Konzentration zeigen und die Krümmung der interpolierenden Kurven nur gering ist. Für die Mischungen *trans*-Decalin/Aceton und *cis*-Decalin/Aceton dagegen zeigt die an die Datenpunkte angepasste Kurve jedoch eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, wobei der Soret-Koeffizient zunächst mit steigendem Molenbruch ab- und nach einem Minimum bei $x \approx 0.55$ wieder zunimmt.

Wie bereits in Ref. [89] gezeigt wurde, ist auch in den erweiterten Datensätzen der Mischungen aus Cyclohexan(-d₁₂) und den Decalin-Isomeren der konzentrationsunabhängige Isotopeneffekt als Differenz zwischen den schwarzen und roten Dreiecken bzw. Quadraten zu beobachten. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Wittko [31] überein. Des Weiteren wurde in Ref. [89] bereits gezeigt, dass es, im Gegensatz zum konzentrationsunabhängigen Isotopeneffekt, keinen konzentrationsunabhängigen Isomereneffekt gibt. Zwar zeigten die Messdaten der Mischung Cyclohexan(-d₁₂)/*trans*-Decalin (rote Dreiecke und Quadrate) einen ähnlichen konzentrationsabhängigen Verlauf wie die Datenpunkte der Mischung Cyclohexan(-d₁₂)/*cis*-Decalin (schwarze Dreiecke und Quadrate), jedoch ist der Abstand der Kurven konzentrationsabhängig. Auch in den neuen Messdaten lässt sich diese Tendenz erkennen. In jeweils beiden Mischungen mit Dodecan, Hexan, Tetralin und Toluol verlaufen die Daten zwar sehr ähnlich, jedoch unterscheiden sie sich in Steigung und Krümmung der Kurven. Im Gegensatz zum Isotopeneffekt scheint an dieser Stelle erwartungsgemäß der chemische Beitrag eine entscheidende Rolle zu spielen. Auch die bereits oben erwähnte stark ausgeprägte Konzentrationsabhängig-

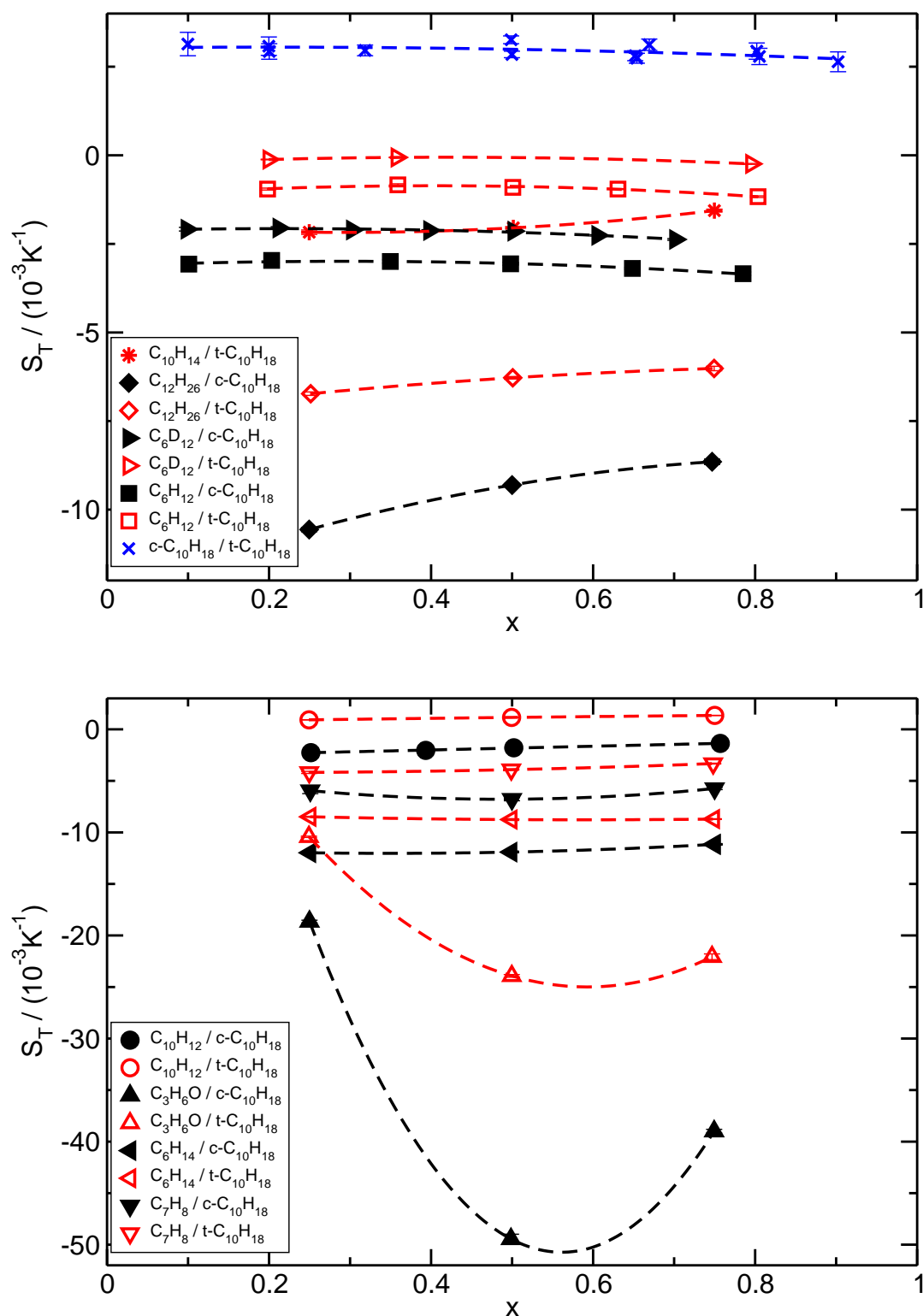


Abbildung 6.2: Soret-Koeffizient $S_T(x)$ acht verschiedener Substanzen in *cis*-Decalin (schwarze Symbole) bzw. *trans*-Decalin (rote Symbole) als Funktion des Molenbruchs x der jeweiligen Substanz bei $T = 25^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist in der oberen Abbildung die Mischung der Decalin-Isomere (blaue Symbole) eingezeichnet. Die Symbolform steht für den ersten Mischungspartner. Die Zuordnung der in der Legende verwendeten Summenformeln zu den Substanzen erfolgt in Tab. 3.1.

keit und der am deutlichsten ausgeprägte Unterschied im Konzentrationsverlauf von S_T der beiden Mischungen mit Aceton deuten auf einen starken chemischen Beitrag hin, welcher abhängig vom jeweiligen Decalin-Isomer ist.

Wie in Abb. 6.2 deutlich zu sehen ist, liegen jedoch für jeden Mischungspartner der Decaline die Datenpunkte der Mischung mit *cis*-Decalin deutlich unterhalb der Mischung mit *trans*-Decalin. *cis*-Decalin strebt somit in allen Mischungen stärker ins Kalte als *trans*-Decalin. Dies spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass der Soret-Koeffizient der Mischung *cis*-Decalin/*trans*-Decalin (blaue Symbole) über den kompletten Konzentrationsbereich positiv ist.

Des Weiteren fällt auf, dass der Soret-Koeffizient fast aller Mischungspartner negativ ist und die Decalin-Isomere die Tendenz besitzen, sich im Kalten anzureichern. Einzige Ausnahme ist die Mischung Tetralin/*trans*-Decalin, welche einen positiven Soret-Koeffizienten besitzt und somit das Tetralin ins Kalte wandert. Daraus folgt, dass eine Substitution des Decalin-Isomers einen Vorzeichenwechsel im Soret-Koeffizienten bewirken kann.

6.3 Additives Modell der „Kälteaffinitäten“ für äquimolare Mischungen

Mithilfe des bereits erwähnten additiven Modells soll versucht werden, den Soret-Koeffizienten durch additive Eigenschaften der Reinsubstanzen auszudrücken. Wittko ordnete jeder Substanz eine Kälteaffinität zu [31], nach der sich die acht Substanzen der gemessenen Mischungen anordnen lassen. Für äquimolare Mischungen funktionierte dies überraschenderweise gut, jedoch gab es systematische Abweichungen, insbesondere im Fall der Mischungen, welche das stark polare Aceton enthalten.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob und wie gut sich zwei zusätzliche Substanzen in das einfache additive Modell für die Kälteaffinitäten einfügen lassen. Dazu wurden zunächst die Soret-Koeffizienten der gemessenen 16 Mischungen, welche mindestens eines der beiden Decalin-Isomere enthalten, anhand der in Abb. 6.2 gezeigten Fitkurven auf den Molenbruch $x = 0.5$ interpoliert. Da bei der Probenpräparation darauf geachtet wurde, dass in jeder Konzentrationsreihe jeweils ein Datenpunkt annähernd bei $x = 0.5$ lag und in den meisten Fällen die Variation des Soret-Koeffizienten in diesem Bereich nur gering ist, scheint dieses Vorgehen gerechtfertigt zu sein.

Die interpolierten Werte sind zusammen mit den von Wittko in Ref. [31] bestimmten Werten in der Matrix in Abb. 6.7 aufgeführt. Außerdem sind dort die thermodynamischen Faktoren, deren Bestimmung im nächsten Unterkapitel erläutert wird, eingetragen. Insgesamt sind in dieser Matrix somit 41 aus 45 möglichen binären Mischungen der zehn untersuchten Lösungsmittel gezeigt. Jede dieser Substanzen erhält zur Auswertung und zur vereinfachten Darstellung eine Nummer, die der chronologischen Folge der Messungen entspricht und keine weitere Bedeutung besitzt. In Tabelle 6.1 ist bereits die Zuordnung von 23 Substanzen zu finden, allerdings werden zunächst nur die ersten zehn Substanzen betrachtet, da für diese systematische Messungen vorliegen. Die

#	Substanz	Formel	#	Substanz	Formel
0	Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	12	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br
1	Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	13	<i>o</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂
2	Isobutylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	14	<i>m</i> -Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂
3	Hexan	C ₆ H ₁₄	15	1-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀
4	Toluol	C ₇ H ₈	16	Benzol	C ₆ H ₆
5	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	17	Pentan	C ₅ H ₁₂
6	Cyclohexan-d ₁₂	C ₆ D ₁₂	18	Heptan	C ₇ H ₁₆
7	Aceton	C ₃ H ₆ O	19	Octan	C ₈ H ₁₈
8	<i>cis</i> -Decalin	C ₁₀ H ₁₈	20	Decan	C ₁₀ H ₂₂
9	<i>trans</i> -Decalin	C ₁₀ H ₁₈	21	Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀
10	Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	22	Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄
11	Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl			

Tabelle 6.1: Nummerierung der für das additive Modell verwendeten Substanzen.

zusätzlichen Substanzen gehen in ein erweitertes Modell für die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen in Abschnitt 6.5.3 ein. Zur Klärung der Frage, ob der Soret-Koeffizient aus einer Eigenschaft der Reinsubstanz berechnet werden kann, wird nun jeder Substanz i eine „Soret-Zahl“ s_i (von Wittko Kälteaffinität genannt) zugewiesen. Der Soret-Koeffizient der Mischung aus Komponente i und j kann damit geschrieben werden als

$$S_T^{i,j} = s_i - s_j . \quad (6.40)$$

Somit erhält man für die auf $x = 0.5$ interpolierten Soret-Koeffizienten der gemessenen Mischungen ein Gleichungssystem mit $n(n - 1)/2$ Gleichungen und n Unbekannten, welches überbestimmt ist. Durch ein Ausgleichsverfahren, welches die Fehler gleichmäßig auf alle Parameter s_i aufteilt, kann das Gleichungssystem gelöst und

$$\sum_{i,j} \left(S_T^{(i,j)} - (s_i - s_j) \right)^2 \quad (6.41)$$

minimiert werden. $S_T^{(i,j)}$ ist dabei der gemessene Soret-Koeffizient der Mischung aus Komponenten i und j . Da bei der Minimierung der Abweichungen nur Differenzen $s_i - s_j$ eine Rolle spielen, kann der Nullpunkt frei gewählt werden. In diesem Fall wurde die Soret-Zahl s_0 des Tetralins willkürlich auf Null gesetzt.

Aus den ermittelten Soret-Zahlen s_i kann nun der theoretische Soret-Koeffizient nach Gl. (6.40) für alle Mischungen berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen werden. Die Korrelation zwischen den gemessenen Werten und den aus den Differenzen der Soret-Zahlen s_i berechneten Soret-Koeffizienten ist in Abb. 6.3 zu sehen. Auf der x -Achse sind die gemessenen $S_T = S_T^{(i,j)}$ und auf der y -Achse die nach Gl. (6.40) berechneten Werte des Soret-Koeffizienten $S_T = S_T^{i,j}$ aufgetragen. In der Abbildung sind zwei Datensätze zu sehen. Der erste (schwarze Kreise) enthält alle zehn Substanzen, im zweiten (rote Quadrate) wird das polare Aceton nicht berücksichtigt. Die eingezeichnete, durchgängige Diagonale entspricht einer perfekten Übereinstimmung der Daten mit

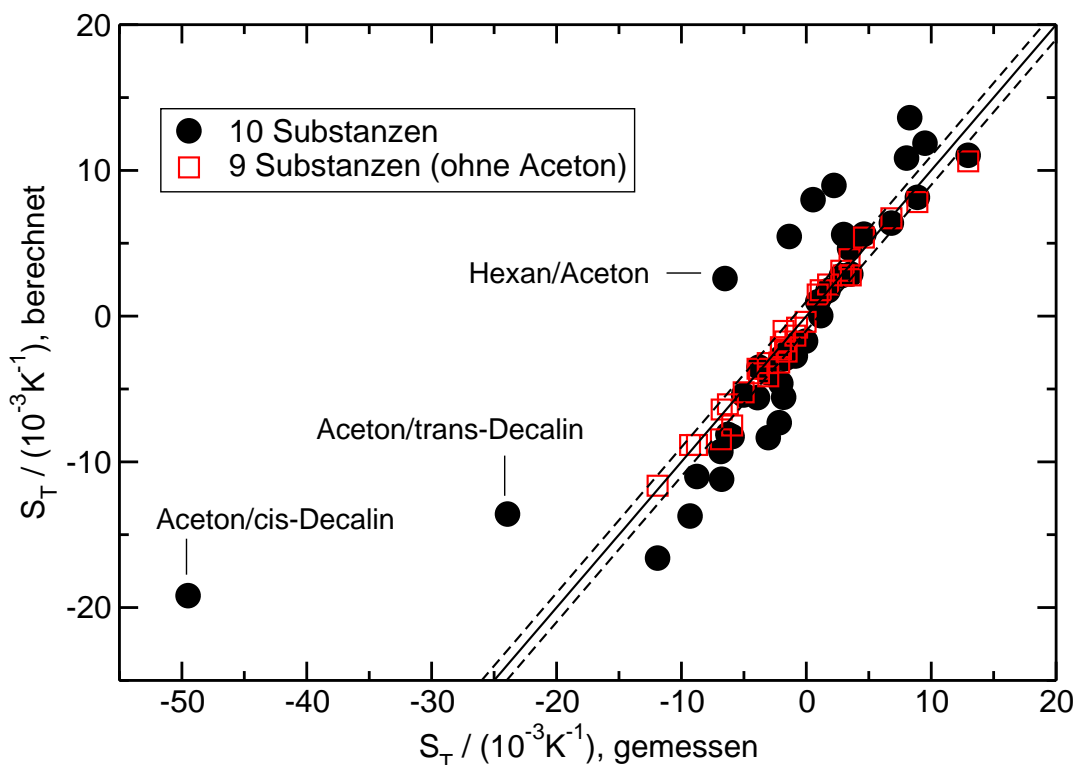


Abbildung 6.3: Korrelation der gemessenen und von einem einfachen additiven Modell vorhergesagten Werte des Soret-Koeffizienten für 25 binäre äquimolare Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$. Der Plot enthält sowohl die von Wittko [31] gemessenen Mischungen aus Abb. 6.1 als auch alle Decalin-Mischungen. (Abbildung nach Ref. [137])

dem additiven Modell. Die gestrichelten Linien geben ein $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ -Intervall an, welches durch das Experiment sicher aufgelöst werden kann.

Betrachtet man zunächst nur den Datensatz ohne Aceton, so stellt man eine überraschend gute Korrelation der gemessenen und der berechneten Werte fest. Fast alle Datenpunkte liegen innerhalb des Vertrauensintervalls. Nimmt man jedoch das stark polare Aceton in das Modell mit auf, erkennt man, dass dieses einfache Modell an seine Grenzen stößt und Gl. (6.40) die gemessenen Werte nicht mehr befriedigend reproduzieren kann. Vor allem die Werte der Aceton/Decalin-Mischungen werden nicht gut wiedergegeben. Des Weiteren erhält man aus dem Modell für die Mischungen Dodecan/Aceton und Hexan/Aceton das falsche Vorzeichen. Diese Beobachtungen sind jedoch nicht überraschend, da die Mischungen, welche Aceton enthalten, stark nichtideal sind, was sich auch in einer stärkeren Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten in Abb. 6.2 zeigt. Diese ausgeprägte Nichtidealität legt den Schluss nahe, dass es notwendig ist, den thermodynamischen Faktor $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$, welcher im Fall polarer Komponenten signifikant von eins abweicht, im additiven Modell zu berücksichtigen. In den folgenden Abschnitten wird daher das additive Modell auf die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen, welche im Abschnitt 6.1 hergeleitet wurden, angewendet. Dazu ist es jedoch notwendig im nächsten Schritt den thermodynamischen Faktor für

alle gemessenen binären Mischungen zu bestimmen.

6.4 Thermodynamischer Faktor

Der Übergang im additiven Modell von der Kälteaffinität s_T zur Überführungswärme Q erfolgt über den in Gleichung (6.38) auftretenden thermodynamische Faktor $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$. Für dessen Berechnung ist es notwendig den Aktivitätskoeffizienten γ_1 der ersten Komponente in Abhängigkeit des Molenbruchs x_1 dieser Komponente zu kennen. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten existieren mehrere geeignete Methoden, u. a. die Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (*PC-SAFT*)-Zustandsgleichung [138, 139], das Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient (NRTL-SAC) Model oder die Gruppenbeitragsmethode Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients [140, 141]. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Sadowski vom Lehrstuhl für Thermodynamik der TU Dortmund wurde für diese Arbeit überwiegend die Gruppenbeitragsmethode *modified UNIFAC (Dortmund)* [140, 141] zur Berechnung der γ_i verwendet. Daher soll im nächsten Abschnitt diese Methode näher betrachtet werden. Zusätzlich wurden zum Vergleich einzelne Systeme von der AG Sadowski, insbesondere von Katja Albers, mit *PC-SAFT* [138, 142] berechnet, die jedoch nur zum Vergleich und Überprüfung der *modified UNIFAC (Dortmund)*-Daten dienen sollen.

6.4.1 Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten mit *modified UNIFAC (Dortmund)*

Die Gruppenbeitragsmethode *modified UNIFAC (Dortmund)* [140, 141] erlaubt die Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften von Reinsubstanzen sowie von Mischungen. Sie beruht auf dem Prinzip, dass jedes Molekül aus Strukturgruppen aufgebaut ist und nur deren Eigenschaften bekannt sein müssen. Der Vorteil liegt in der Tatsache, dass praktisch beliebig komplizierte Moleküle, aus wenigen funktionellen Gruppen zusammengesetzt werden können und nur deren Eigenschaften und Wechselwirkungen untereinander bekannt sein müssen. Somit ist es möglich auch aus noch nicht experimentell untersuchten Mischungen aufgrund ihrer funktionellen Gruppen thermodynamische Eigenschaften dieser Mischungen zu berechnen. Die benötigten Parameter werden aus bereits untersuchten Mischungen genommen und ständig aktualisiert.

Modified UNIFAC (Dortmund) erlaubt die Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase in nichtelektrolytischen Systemen als Funktion der Temperatur und Zusammensetzung [143]. Im Folgenden soll die Methode zusammengefasst wiedergegeben werden. Der Aktivitätskoeffizient γ_i wird als Summe eines kombinatorischen (C) und eines Restanteils (R) berechnet:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R . \quad (6.42)$$

Der kombinatorische Anteil beschreibt die Exzess-Entropie, welche aus der unterschiedlichen Größe und Form der Moleküle resultiert, während der Restanteil die Exzess-

Enthalpie berücksichtigt, welche in der energetischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen begründet ist.

Der temperaturunabhängige kombinatorische Anteil wird mithilfe des van-der-Waals-Volumen (R_k) und der van-der-Waals-Oberfläche der funktionellen Gruppen berechnet:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V'_i + \ln(V'_i) - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right] \quad (6.43)$$

mit

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}}, \quad (6.44)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (6.45)$$

und

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j r_j}, \quad (6.46)$$

wobei jeweils im Nenner über die Komponenten j summiert wird, d. h. im Falle binärer Mischungen von 1 bis 2. Das van-der-Waals-Volumen (r_i) und die Oberfläche (q_i) des Moleküls i lassen sich aus den bekannten van-der-Waals-Eigenschaften R_k bzw. Q_k der strukturellen Gruppe k sowie der Anzahl der Gruppen $\nu_k^{(i)}$ im Molekül i berechnen:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{bzw.} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k, \quad (6.47)$$

Der Restanteil lässt sich über Gruppenaktivitätskoeffizienten der Gruppen k in der Mischung (Γ_k) und für den Reinstoff ($\Gamma_k^{(i)}$) bestimmen:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right). \quad (6.48)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k ist gegeben durch:

$$\ln \Gamma^k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (6.49)$$

mit dem Oberflächenanteil Θ_m :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (6.50)$$

und dem Gruppenmolenbruch X_m :

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(i)} x_j}. \quad (6.51)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gruppenwechselwirkungsparameter Ψ_{nm} wird durch

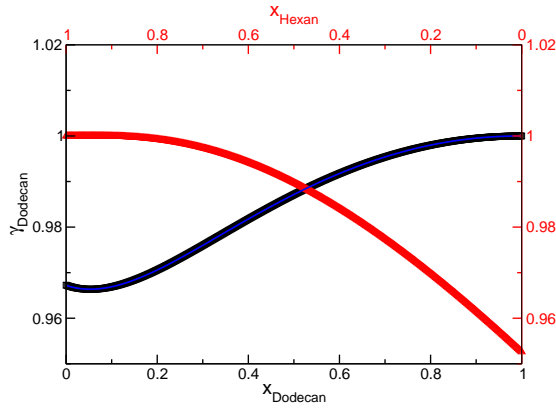
$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (6.52)$$

beschrieben. Hier sind a_{nm} , b_{nm} und c_{nm} die Gruppenwechselwirkungsparameter, welche die Wechselwirkung zwischen den Gruppen n und m beschreiben. Dabei ist zu beachten, dass sowohl a_{nm} als auch a_{mn} bekannt sein müssen, welche nicht identisch sind. Diese und die benötigten van-der-Waals-Parameter sind u. a. in Ref. [140] tabelliert. Außerdem wurden die Parameter mit denen der Software *Aspen Properties 2004.1* der Firma *AspenTech* abgeglichen, um die aktuellen Werte verwenden zu können.

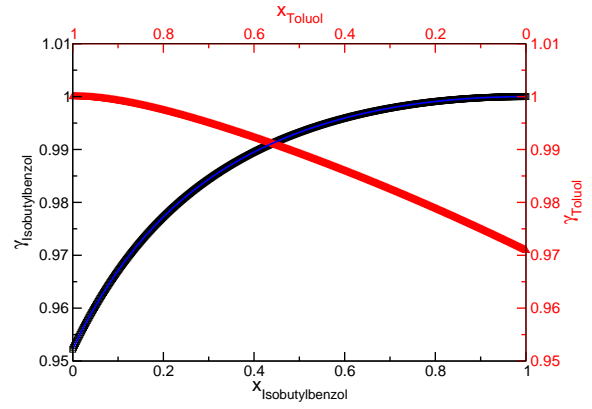
Mithilfe von *modified UNIFAC (Dortmund)* wurde der natürliche Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten $\ln \gamma_i$ für beide Komponenten von insgesamt 43 der 45 möglichen Mischungen bei jeweils mindestens 101 äquidistanten Molenbrüchen für die Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ berechnet. Da die Gruppenbeitragsmethode *modified UNIFAC (Dortmund)* nicht zwischen Isomeren unterscheidet, erhält man für die Mischung *cis*-Decalin/ *trans*-Decalin einen konzentrationsunabhängigen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i = 1$. Folglich unterscheiden sich die Werte für den Aktivitätskoeffizienten der Mischungen der anderen acht Lösungsmittel in beiden Decalin-Isomeren nicht. Auch unterscheidet *modified UNIFAC (Dortmund)* nicht zwischen Isotopen, so dass für die Mischung Cyclohexan/ Cyclohexan- d_{12} der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i = 1$ konzentrationsunabhängig ist. Mischungen einer Substanz mit dem isotopensubstituierten Cyclohexan- d_{12} weisen somit ebenfalls den gleichen Aktivitätskoeffizienten auf wie Mischungen dieser Substanz mit Cyclohexan.

In Abb. 6.4 sind die berechneten Werte des Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(x_i)$ für verschiedene Mischungen gegen den Molenbruch x_i aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen hier nur einige Beispiele betrachtet werden. Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i(x_i)$ kann für kleine Konzentrationen sowohl Werte kleiner (z. B. in Abb. 6.4(a) und 6.4(b)) als auch größer als eins (Abb. 6.4(c) und 6.4(d)) annehmen und für die Grenzfälle der Reinsubstanzen gilt erwartungsgemäß nach Gl. (6.6): $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$. In Abb. 6.4(a) ist der Aktivitätskoeffizient in einer Mischung aus Alkanen unterschiedlicher Länge und somit sehr ähnlicher Moleküle gezeigt. Die Abweichungen von der Idealität $\gamma_i = 1$ beträgt diesem Fall nur wenige Prozent, so dass auch der thermodynamische Faktor nur sehr schwach von eins abweicht, wie im nächsten Abschnitt zu sehen ist. Ein ähnliches Verhalten ist in Abb. 6.4(b) für die Mischung der Benzolderivate Isobutylbenzol und Toluol zu beobachten. Dagegen ist in Abb. 6.4(c) und 6.4(d) der Aktivitätskoeffizient von strukturell und somit chemisch unterschiedlichen Molekülen dargestellt. Insbesondere in Mischungen, welche polare Substanzen wie Aceton enthalten, erkennt man große Abweichungen vom idealen Verhalten, welche sich auch im thermodynamischen Faktor wiederfinden.

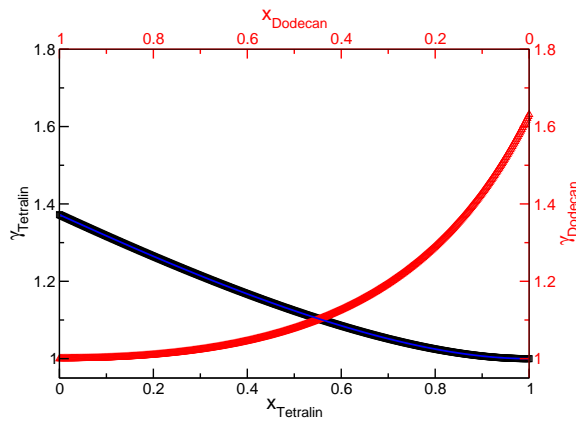
Abb. 6.4(e) und 6.4(f) zeigen zwei Beispiele für den Aktivitätskoeffizienten der in Kap. 5 behandelten Halogenbenzole und den sehr ähnlichen Lösungsmitteln Benzol und Toluol. Diese sollen in einer erweiterten Version des additiven Modells eingebunden werden. In Übereinstimmung mit den in Kap. 5 gezeigten Ergebnissen in Bezug auf den kleinen, schwach konzentrationsabhängigen, chemischen Beitrag des Soret-Koeffizienten



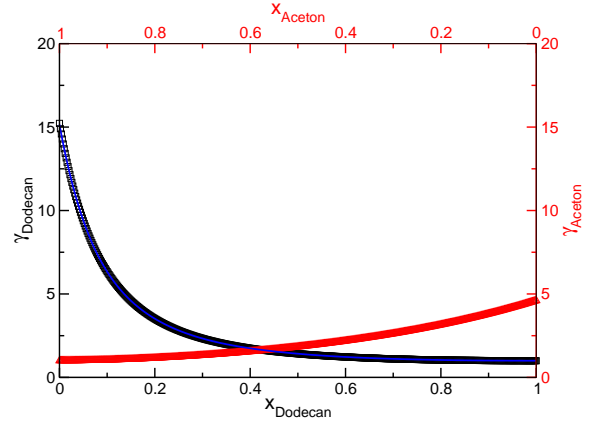
(a) γ von Dodecan (schwarz) bzw. Hexan (rot) als Funktion des Molenbruchs von Dodecan



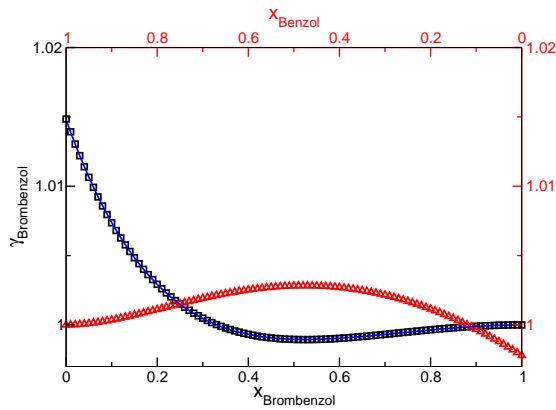
(b) γ von Isobutylbenzol (schwarz) bzw. Toluol (rot) als Funktion des Molenbruchs von Isobutylbenzol



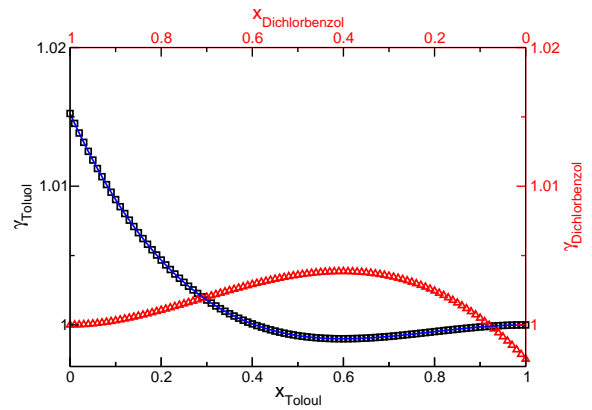
(c) γ von Tetralin (schwarz) bzw. Dodecan (rot) als Funktion des Molenbruchs von Tetralin



(d) γ von Dodecan (schwarz) bzw. Aceton (rot) als Funktion des Molenbruchs von Dodecan

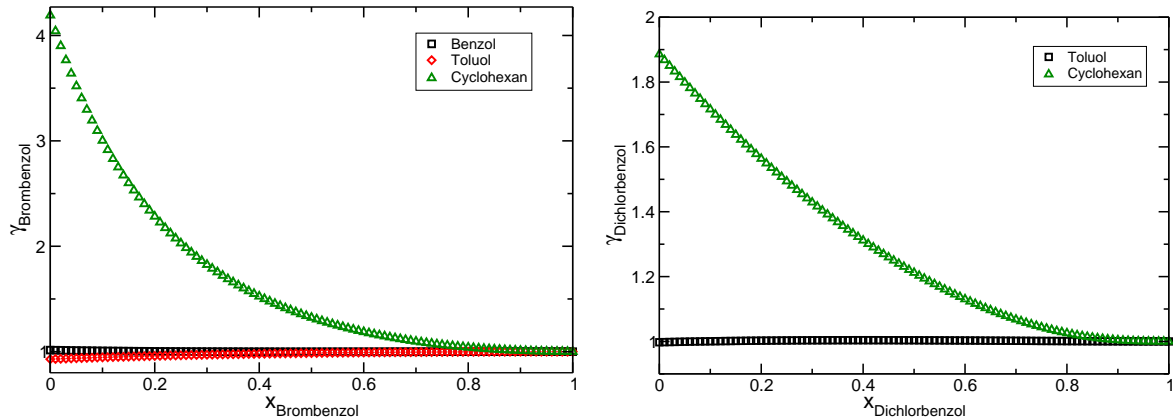


(e) γ von Brombenzol (schwarz) bzw. Benzol (rot) als Funktion des Molenbruchs von Brombenzol



(f) γ von Toluol (schwarz) bzw. Dichlorbenzol (rot) als Funktion des Molenbruchs von Toluol

Abbildung 6.4: Aktivitätskoeffizient γ der jeweils beiden Komponenten in den binären Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch x der ersten (schwarz) bzw. zweiten (rot) Komponente bei $T = 25^\circ\text{C}$. Durch Anpassen von Gl. (6.54) (blaue Kurven) wurden die in Tab. 6.2 und 6.3 aufgeführten Parameter bestimmt.



(a) γ von Brombenzol in Benzol (schwarz), Toluol (rot) bzw. Cyclohexan (grün) als Funktion des Molenbruchs von Brombenzol (b) γ von Dichlorbenzol in Toluol (schwarz) bzw. Cyclohexan (grün) als Funktion des Molenbruchs von Dichlorbenzol

Abbildung 6.5: Vergleich des Aktivitätskoeffizienten γ in Mischungen von (Di-)Halogenbenzolen in den Lösungsmitteln Benzol, Toluol und Cyclohexan in Abhängigkeit vom Molenbruch x des (Di-)Halogenbenzols bei $T = 25^\circ\text{C}$.

zeigen diese Mischungen ein beinahe ideales Verhalten. Die Abweichungen von $\gamma_i = 1$ sind sehr gering. Wird als Mischungspartner der Halogenbenzole jedoch Cyclohexan verwendet, so ist eine deutliche Abweichung vom idealen Verhalten zu beobachten. In Abb. 6.5(a) und 6.5(b) kann dieses Verhalten an den Aktivitätskoeffizienten der Mischungen von Brombenzol bzw. Dichlorbenzol mit Cyclohexan im Vergleich mit Toluol (Benzol) beobachtet werden. Während für Toluol bzw. Benzol die Kurven sehr flach verlaufen, nimmt γ für kleine Konzentrationen des Halogenbenzols in Cyclohexan Maximalwerte zwischen 1.8 und 4 und läuft erst dann monoton auf eins zu. Dies führt zu deutlich unterschiedlichen thermodynamischen Faktoren, welche im nächsten Abschnitt bestimmt werden.

6.4.2 Bestimmung des thermodynamischen Faktors

Aus den im letzten Abschnitt bestimmten konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten kann nun der thermodynamische Faktor $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ für die gemessenen Mischungen bestimmt werden. Dazu kann die Ableitung geschrieben werden als

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} = \frac{x_1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} . \quad (6.53)$$

An die aus *modified UNIFAC (Dortmund)* erhaltenen Werte $\ln \gamma_1(x_1)$ wird zunächst die Funktion

$$\ln \gamma_1(x_1) = \ln \left(1 + \sum_{i=2}^n a_{i-2} (x_1 - 1)^i \right) \quad (6.54)$$

angepasst. Durch Einsetzen dieser Fitfunktion in Gl. (6.53) kann der thermodynamische Faktor für die äquimolaren Mischungen berechnet werden.

Gleichung (6.54) stellt sicher, dass der thermodynamische Faktor an den Rändern $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$, d. h. im Falle unendlicher Verdünnung eins wird. Aus diesem Grund startet die Summe mit $i = 2$. In den meisten Fällen genügt es, die Summe nach dem Term $i = 6$ abubrechen, um eine gute Beschreibung der berechneten Aktivitätskoeffizienten zu erhalten. Die Fitparameter sind in Tabelle 6.2 und 6.3 aufgeführt. In einzelnen Fällen wurden höhere Polynome zur besseren Beschreibung benötigt, deren weitere Fitparameter können den Fußnoten der Tabellen entnommen werden.

In Abb. 6.6 sind die thermodynamischen Faktoren für die 41 aus 45 gemessenen Systeme als Funktion des Molenbruchs x der ersten Komponente bei $T = 25^\circ\text{C}$ gezeigt. Je nach Mischungspartnern und Molenbruch weicht der thermodynamische Faktor unterschiedlich stark vom Wert eins für ideale Mischungen ab. In Mischungen gleichartiger Substanzen, d. h. Alkan-/Alkan-, Aromat-/Aromat- oder (bi-)cyclisches Alkan/(bi-)cyclisches Alkan-Mischung weicht der thermodynamische Faktor nur um wenige Prozent von eins ab (Abb. 6.6(a)). Dies wurde bereits anhand Abb. 6.4(a) und 6.4(b) vermutet, da der Aktivitätskoeffizient sich nur sehr gering von eins unterscheidet.

Mischt man jedoch ein (bi-)cyclisches Alkan mit einem Alkan bzw. einem Aromaten oder ein Alkan mit einem Aromaten, so beträgt die Abweichung von eins schon bis zu 0.3 (Abb. 6.6(b)-6.6(d)). Die größten Abweichungen vom idealen Verhalten erhält man wie erwartet in Mischungen, welche Aceton enthalten. In Abb. 6.6(e) ist der thermodynamische Faktor aller Mischungen mit Aceton aufgetragen. Dieser nimmt in allen Mischungen zunächst mit der Konzentration ab und weist teilweise nur noch Werte um 0.1 auf. Besonders auffällig ist die Mischung Dodecan/Aceton, bei welcher das Minimum des thermodynamischen Faktors bei einem Molenbruch $x = 0.3$ sogar im negativen Bereich zu liegen scheint. Jedoch können diese ungewöhnlichen Werte noch durch die Ungenauigkeit von *modified UNIFAC (Dortmund)* erklärt werden.

In Abb. 6.6(f) ist der thermodynamische Faktor für verschiedene Mischungen aus Halogenbenzolen, Benzol, Toluol oder Cyclohexan gezeigt. Wie aus Abb. 6.5 zu erwarten war, weicht der thermodynamische Faktor in Mischungen aus den Benzolderivaten (durchgezogene Linien) nur wenige Prozent von der idealen Mischung ab, z. B. beträgt die Abweichung im Fall der Mischung Fluorbenzol/Brombenzol maximal 4 %. Dagegen ergibt sich aus der starken Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der Mischungen mit Cyclohexan als Mischungspartner (unterbrochene Linien) eine starke Nichtidealität, welche an einem thermodynamischen Faktor deutlich kleiner eins in Abb. 6.6(f) erkennbar ist.

Die Werte des thermodynamischen Faktors bei $x = 0.5$ für die äquimolaren Mischungen, mit deren Hilfe die Überführungswärmen berechnet werden sollen, sind mit den gemessenen Soret-Koeffizienten in Abb. 6.7 für $T = 25^\circ\text{C}$ eingetragen.

6.4.3 Vergleich *modified UNIFAC (Dortmund)* und *PC-SAFT*

Zur Überprüfung der Genauigkeit der berechneten thermodynamischen Faktoren wurde für einige Mischungen, inklusive der Mischung Cyclohexan/Aceton, der Aktivitätskoeffizient konzentrationsabhängig mit der *PC-SAFT*-Zustandsgleichung berechnet. Die Berechnungen wurden von der Arbeitsgruppe Sadowski am Lehrstuhl für Thermody-

Tabelle 6.2: Fitparamter an die mit *modified UNIFAC (Dortmund)* berechneten Aktivitätskoeffizienten der Mischungen aus Komponente 1 (K_1) und Komponente 2 (K_2) zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors bei $T = 25^\circ\text{C}$. Da die Gruppenbeitragsmethode *modified UNIFAC (Dortmund)* keine Isotope bzw. Isomere unterscheidet, sind diese in einer Zeile zusammengefasst. Die Zuordnung der Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

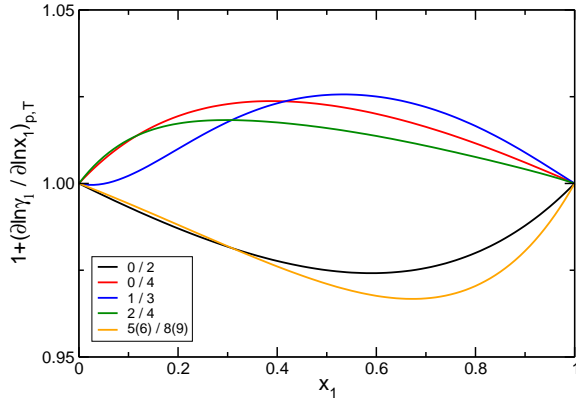
K_1	K_2	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
0	1	0.7355	0.6540	0.4098	0.1192	0	0
0	2	0.0729	0.0370	0.0125	0.0021	0	0
1	2	0.1670	-0.0770	0.0690	-0.0244	0	0
0	3	0.3488	-0.4816	-0.5582	-0.6135	0	0
1	3	-0.0448	0.0436	0.1081	0.1362	0.0837	0
2	3	0.2184	-0.2857	-0.2484	-0.2958	0	0
0	4	-0.0309	0.0180	0.0061	0.0110	0	0
1	4	0.0414	-1.1157	-9.2573	-46.7824	-135.8730	-239.878 ^a
2	4	-0.0236	-0.0131	-0.0706	-0.0888	-0.0555	0
3	4	0.4577	-0.4934	-1.0645	-1.7133	-0.8821	0
0	5/6	0.2121	-0.2019	-0.1618	-0.2087	0	0
1	5/6	-0.0580	-0.0216	-0.0810	-0.0606	0	0
2	5/6	0.1285	-0.2649	-0.2791	-0.2962	0	0
3	5/6	0.0965	0.0087	0.0081	0	0	0
4	5/6	0.4783	0.0626	0.1191	0	0	0
5	6	-	-	-	-	-	-
0	7	0.7505	1.2555	5.2998	6.929	4.0002	0
1	7	2.6994	43.9895	445.6370	2316.45	7014.89	12794.8 ^b
2	7	0.7441	1.2390	5.3381	6.9940	4.0763	0
3	7	2.4141	4.2540	14.308	18.1941	10.8121	0
4	7	0.5839	0.0303	0.0828	-0.0799	0	0
5/6	7	2.3392	2.6298	7.6603	8.3502	5.0997	0
0	8/9	0.2319	-0.0098	0.0177	-0.0079	0	0
1	8/9	0.1174	-0.0872	-0.0454	-0.0708	0	0
2	8/9	0.2678	-0.0145	0.0923	0	0	0
3	8/9	0.6703	0.6904	0.4479	0.1309	0	0
4	8/9	0.4173	0.1175	-0.0248	-0.0233	0	0
5/6	8/9	0.1262	0.1295	0.0711	0.0181	0	0
7	8/9	2.8446	3.1232	7.7716	7.5107	4.4141	0
8	9	-	-	-	-	-	-

^aweitere Parameter: $a_6=-253.27$, $a_7=-147.79$ und $a_8=-36.86$

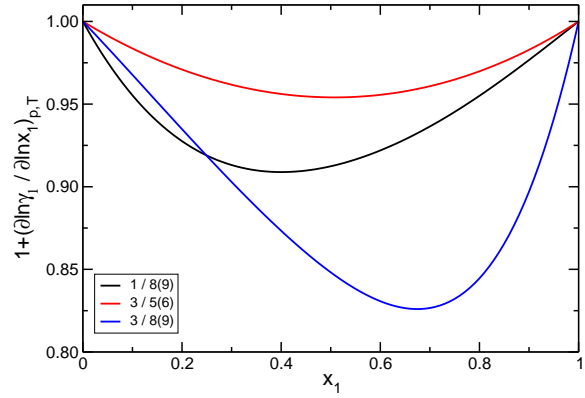
^bweitere Parameter: $a_6=13883.7$, $a_7=8262.7$ und $a_8=2085.2$

Tabelle 6.3: Fortsetzung von Tab. 6.2. Fitparamter an die mit *modified UNIFAC (Dortmund)* berechneten Aktivitätskoeffizienten der Mischungen aus Komponente 1 (K_1) und Komponente 2 (K_2) zur Bestimmung des thermodynamischen Faktors bei $T = 25^\circ\text{C}$ für Systeme zur Erweiterung des additiven Modells. Die Zuordnung der Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

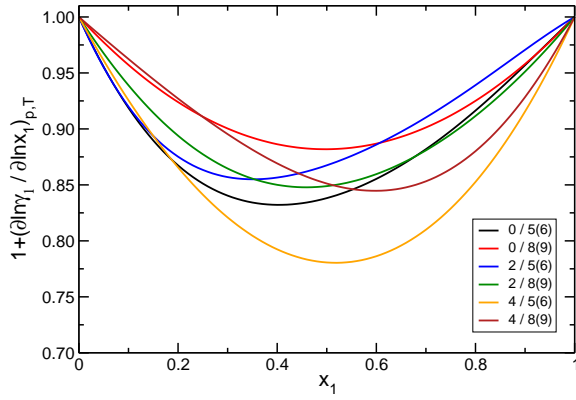
K_1	K_2	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
4	10	-0.0283	0.0103	0	0	0	0
5/6	10	0.4001	-0.9113	-1.3588	-1.2890	0	0
4	11	-0.0319	0.0023	0	0	0	0
5/6	11	0.4818	0.1949	0.8479	0.2540	0	0
10	11	0.0172	-0.0009	0.0002	-0.0000	0	0
4	12	-0.0965	-0.0575	-0.0152	0	0	0
5/6	12	1.7761	0.6203	0.8092	-0.1576	0	0
10	12	-0.1976	-0.2740	-0.1811	-0.0503	0	0
11	12	0.0286	-0.0528	-0.0570	-0.0191	0	0
4	13/14	-0.0177	-0.0273	0.0024	-0.0033	0	0
5/6	13/14	0.7473	3.1101	15.7915	33.1068	34.0449	13.4524
0	15	0.1481	-0.0102	0.0081	-0.0062	0	0
1	15	0.3419	-2.1352	-3.6333	-3.5622	0	0
3	15	1.6029	0.6165	1.2030	0.3182	0	0
4	15	0.05057	0.0765	0.0471	0.0124	0	0
5/6	15	0.7776	0.6473	-0.0278	0.0645	0	0
8/9	15	0.7128	-0.1573	-0.0719	-0.3097	0	0
5/6	16	0.4670	0.0421	0.3160	0	0	0
10	16	0.0141	-0.0094	0.0062	0	0	0
11	16	0.0357	-0.0142	0.0008	0	0	0
12	16	-0.0129	-0.0224	-0.0247	-0.0300	0	0
15	17	1.0696	3.3603	13.6006	18.5716	10.6169	0
15	18	0.7935	-1.3743	-1.8351	-1.9932	0	0
0	19	0.5214	0.0120	0.0770	-0.0461	0	0
15	19	1.0062	-0.6947	-0.6085	-0.9519	0	0
0	20	0.6366	0.3111	0.2107	0.0548	0	0
15	20	1.3215	-0.0230	0.1578	-0.1521	0	0
0	21	0.8213	1.0398	0.7194	0.2156	0	0
15	21	1.8989	1.1336	0.5405	0.1184	0	0
15	22	2.2099	1.9653	1.0335	0.2498	0	0



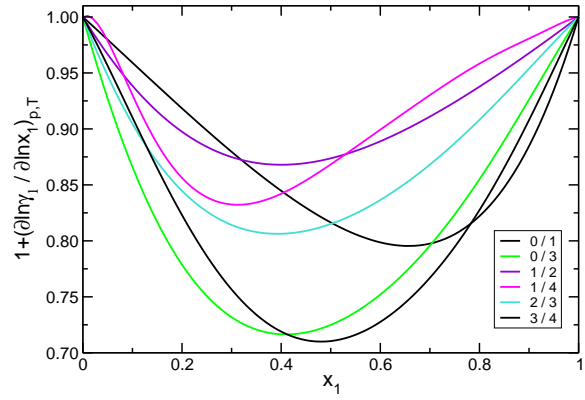
(a) Mischungen aus Alkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder (bi-)cyclischen Alkanen



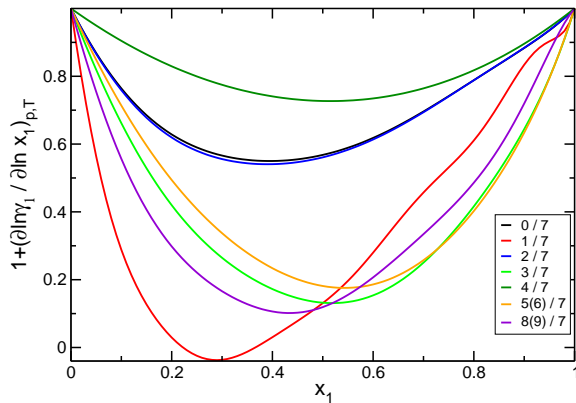
(b) Mischungen aus einem (bi-)cyclischen Alkan und einem Alkan



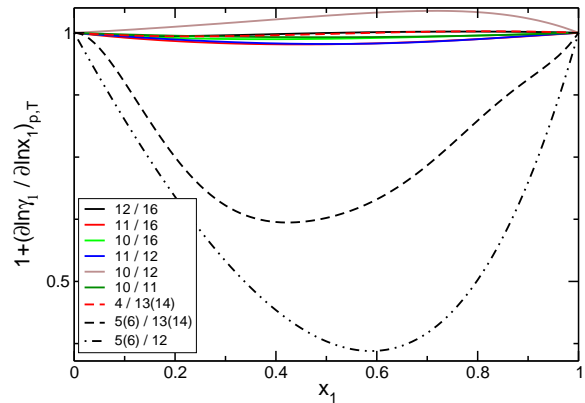
(c) Mischungen aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einem (bi-)cyclischen Alkan



(d) Mischungen aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einem Alkan



(e) Mischungen aus einem Alkanen, aromatischen Kohlenwasserstoff oder (bi-)cyclischen Alkan und Aceton



(f) Mischungen aus Halogenbenzolen, Toluol oder Cyclohexan

 Abbildung 6.6: Thermodynamischer Faktor der binären Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch x der ersten Komponente bei $T = 25^\circ\text{C}$.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
		8.89 0.82	3.46 0.98	12.96 0.72	4.61 1.02	2.81 0.84	1.74 0.84	8.28 0.57	-1.82 0.88	1.15 0.88	0 Tetralin
			-3.79 0.87	3.56 1.03	-1.58 0.87			-1.37 0.13	-9.31 0.91	-6.28 0.91	1 Dodecan
				6.81 0.82	0.91 1.02	-0.74 0.87	-1.70 0.87	2.21 0.56		-2.05 0.85	2 Isobutylbenzol
					-5.02 0.71	-5.94 0.95	-6.84 0.95	-6.51 0.13	11.91 0.85	-8.76 0.85	3 Hexan
						-2.03 0.78	-3.09 0.78	0.54 0.73	-6.78 0.85	-3.91 0.85	4 Toluol
								8.02 0.18	-3.05 0.97	-0.88 0.97	5 Cyclohexan
									9.50 0.18	-2.17 0.97	6 Cyclohexan-d12
										-49.5 0.13	7 Aceton
											8 cis-Decalin
											9 trans-Decalin

gemessen
 nicht messbar

-3.45
 0.63

$S_T/10^{-3} \text{ K}^{-1}$
 $\left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}\right]_{x_1=0.5}$

Abbildung 6.7: Untersuchte binäre äquimolare Mischungen zehn verschiedener Lösungsmittel. Der obere Wert gibt jeweils den Soret-Koeffizienten S_T , der untere den thermodynamischen Faktor bei $x = 0.5$ und $T = 25^\circ\text{C}$ an. Mit TDFRS nicht messbare Systeme enthalten keine Zahlenwerte und sind farblich abgesetzt. (Abbildung nach Ref. [137])

namik der TU Dortmund durchgeführt. Die *PC-SAFT*-Zustandsgleichung berechnet aus den Beiträgen von Abstoßung, Anziehung und Assoziation die Freie Energie eines Systems [144]. Aus dieser lassen sich thermodynamische Eigenschaften wie der Aktivitätskoeffizient berechnen. Dazu wird der Kompressibilitätsfaktor als Summe additiver Beiträge geschrieben:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{dipole} . \quad (6.55)$$

Die benötigten Reinstoffparameter Segmentzahl, Segmentdurchmesser, Dispersionsenergie, Assoziationsvolumen und Assoziationsenergie werden durch Anfitzen an die Dampfdruck- und Flüssigkeitsdichte-Daten der Reinstoffe bestimmt [138]. Aus den Reinstoffparametern werden im Fall von Mischungen Mischungsgrößen berechnet. Ein binärer Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der dispersiven van-der-Waals-Wechselwirkungen kann durch Anpassungen an die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten erhalten werden. Details über die Zustandsgleichung können der Literatur [138, 142] entnommen werden.

Aus den erhaltenen Aktivitätskoeffizienten wurde analog zum obigen Vorgehen der thermodynamische Faktor bestimmt. In Tab. 6.4 ist zum Vergleich der thermodynamischen Faktoren für zehn Mischungen für $x = 0.5$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ jeweils mit *modified UNIFAC (Dortmund)* und *PC-SAFT* berechnet aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus *PC-SAFT* und *modified UNIFAC (Dortmund)* liegt in den meisten Fällen innerhalb weniger Prozent und ist akzeptabel. Im Fall der Mischungen Tetralin/Hexan, Hexan/Aceton und Cyclohexan/Aceton sind die relativen Abweichungen jedoch etwas größer. Da der thermodynamische Faktor im Nenner des Ausdrucks für den Soret-Koeffizienten steht, kann gerade eine etwas größere relative Abweichung des thermodynamischen Faktors für die kleinen Werte im Fall der Mischungen Hexan/Aceton und Cyclohexan/Aceton die Genauigkeit der zu berechnenden Überführungswärmen stark beeinflussen. Dies wird im folgenden Abschnitt bei der Betrachtung der Fehlerabschätzung für die Überführungswärmen berücksichtigt.

6.5 Additives Modell der Überführungswärmen für äquimolare Mischungen

Im folgenden Abschnitt werden mithilfe der in Abb. 6.7 aufgeführten Soret-Koeffizienten und thermodynamischen Faktoren die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen berechnet. Analog zum Vorgehen für den Soret-Koeffizienten in Abschnitt 6.3 wird versucht, diese durch ein additives Modell zu beschreiben. Die folgenden Ergebnisse wurden in Ref. [137] veröffentlicht.

6.5.1 Berechnung der Überführungswärme für das additive Modell und Vergleich Theorie/Experiment

Mithilfe der in Kapitel 6.4 berechneten thermodynamischen Faktoren lassen sich nun aus den Soret-Koeffizienten S_T die *relativen molaren reduzierten Überführungswärmen* \tilde{Q}_i^*

K ₁	K ₂	UNIFAC	PC-SAFT
0	3	0.72	0.59
1	3	1.03	1.03
3	4	0.71	0.76
3	5	0.95	0.95
3	7	0.13	0.16
4	7	0.73	0.67
5	7	0.18	0.15
0	8	0.88	0.82
0	9	0.88	0.76
8	9	1.00	1.03

Tabelle 6.4: Vergleich zwischen den über *modified UNIFAC (Dortmund)* und *PC-SAFT* berechneten Werten des thermodynamischen Faktors $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Zuordnung der Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

berechnen. Diese sollen zur Vereinfachung im Folgenden nur noch als $Q^{(i,j)}$ bezeichnet werden. Durch Auflösen der Gleichung (6.38) nach $\tilde{Q}_1'^* \equiv Q^{(i,j)}$ erhält man die gemessenen relativen molaren reduzierten Überführungswärmen:

$$Q^{(i,j)} = S_T R T^2 \left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T} \right] . \quad (6.56)$$

Da die $Q^{(i,j)}$ sich nach Gl. (6.38) als Differenz der *absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen* $Q_i \equiv \tilde{Q}_{i,abs}'^*$ schreiben lassen, kann nun analog zur Soret-Zahl jeder Substanz eine absolute molare reduzierte Überführungswärme Q_i zugeordnet werden. Somit ergibt sich analog zu Gl. (6.40) ein überbestimmtes Gleichungssystem mit den Gleichungen der Form:

$$Q^{i,j} = Q_i - Q_j . \quad (6.57)$$

Durch Anwendung des oben beschriebenen Ausgleichsverfahren auf die gemessenen, molaren reduzierten Transportwärmen und Minimierung von

$$\sum_{i,j} (Q^{(i,j)} - (Q_i - Q_j))^2 \quad (6.58)$$

erhält man die individuellen Q_i , aus denen sich die relativen molaren reduzierten Überführungswärmen $Q^{i,j}$ der Mischungen berechnen lassen. Da auch hier der Nullpunkt frei gewählt werden kann, wurde wiederum der Wert für Tetralin auf Null gesetzt. Die Korrelation zwischen den gemessenen $Q^{(i,j)}$ (Abszisse) und den berechneten $Q^{i,j}$ (Ordinate) ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die durchgezogene Diagonale entspricht wieder einer perfekten Übereinstimmung der berechneten Datenpunkte mit den gemessenen, während die beiden gestrichelten Linien ein Konfidenzintervall darstellen, welches über $\delta Q = \delta S_T R T^2$ unter Annahme eines idealen Verhaltens aus dem Konfidenzintervall des Soret-Koeffizienten $\delta S_T = \pm 10^{-3} \text{K}^{-1}$ berechnet wurde (vgl. Abb. 6.3). Es ist eine sehr

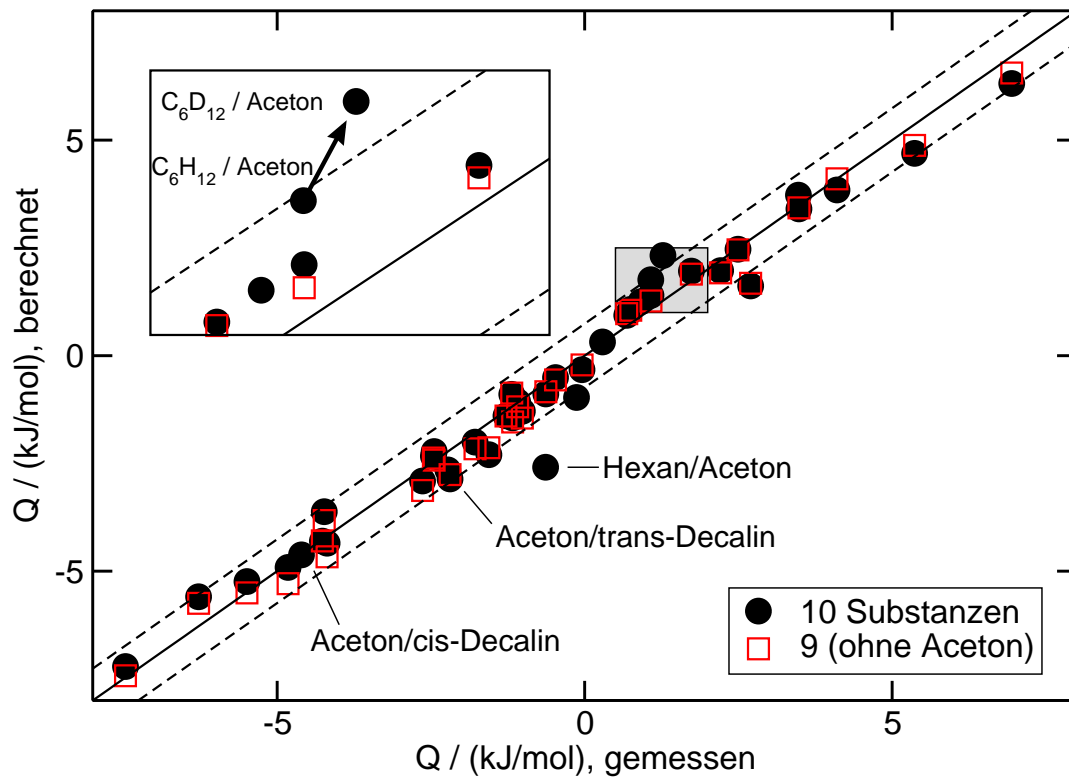


Abbildung 6.8: Korrelation der gemessenen und vom additiven Modell berechneten Werte der Überführungswärmen für 41 binäre äquimolare Mischungen bei $T = 25^\circ\text{C}$. Zum Vergleich ist der Datensatz ohne Aceton ebenfalls eingezeichnet. (Abbildung nach Ref. [137])

gute Korrelation zwischen den gemessenen und den berechneten Werten zu erkennen, welche deutlich besser ist als diejenige für den Fall der Soret-Koeffizienten in Abb. 6.3. Beinahe alle Mischungen liegen im Konfidenzintervall. Allein bei der Mischung Hexan/Aceton lässt sich eine etwas größere Abweichung erkennen. Jedoch liegen nun alle anderen Aceton-haltigen Mischungen deutlich näher an der Diagonalen. Insbesondere die ehemals kritischen Mischungen von Aceton mit *cis*- bzw. *trans*-Decalin werden besser auf die Diagonale abgebildet. Offensichtlich ermöglicht, wie vermutet, der thermodynamische Faktor eine Beschreibung für die starken Abweichungen der polaren Mischungen im Falle des additiven Modells für die Kälteaffinität in Abb. 6.3.

Entsprechend dieser Resultate ist es folglich möglich, jeder einzelnen Substanz eine Überführungswärme zuzuordnen, welche die Thermophobizität, d. h. Tendenz zur kalten Seite zu wandern, bestimmt. Abb. 6.9 zeigt die Sortierung der Substanzen nach ihrer Thermophobizität. In einer äquimolaren binären Mischung befinden sich die beiden Komponenten in Konkurrenz zueinander und die Substanz mit dem größeren Wert für Q_i wandert zur kalten Seite (thermophob), während die Substanz mit dem kleineren Q_i sich auf der warmen Seite anreichert (thermophil).

Der Soret-Koeffizient S_T der Mischung kann aus den Q_i über Gl. (6.38), also

$$S_T = \frac{Q_{1,abs} - Q_{2,abs}}{RT^2 \left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T} \right]} \quad (6.59)$$

berechnet werden. Die einzige zusätzlich benötigte Information ist der thermodynamische Faktor, welcher aus der Gleichgewichtsthermodynamik erhalten werden kann.

Überraschenderweise können die obigen absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen als Eigenschaften der einzelnen Substanzen betrachtet werden, welche unabhängig vom Mischungspartner sind. Vergleichbar mit dem Standard-Elektrodenpotential kann jedoch nur die Differenz der Überführungswärmen gemessen werden und der Nullpunkt, welcher hier Tetralin zugeordnet wurde, kann willkürlich gewählt werden.

6.5.1.1 Fehler der Q_i

Der Fehler der Q_i hängt von der Genauigkeit des gemessenen Soret-Koeffizienten sowie des berechneten thermodynamischen Faktors ab. Im letzteren Fall spielt vor allem die Genauigkeit der Methoden, hier *PC-SAFT* und *modified UNIFAC (Dortmund)*, eine entscheidende Rolle. Wie in Abschnitt 6.4.3 gezeigt, schwanken die Werte für den thermodynamischen Faktor abhängig von der verwendeten Methode. Außerdem können weitere Effekte eine Rolle spielen, welche von diesem einfachen additiven Modell nicht berücksichtigt werden. Alle genannten Ungenauigkeiten könnten eine Erklärung für die leichten Schwankungen um die Diagonale liefern. Zur Abschätzung des Fehlers soll im Folgenden die Variation der Q_i aller Kombinationen von neun der zehn untersuchten Substanzen betrachtet werden. In Abb. 6.10 ist sowohl die Sortierung der absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen für das additive Modell mit allen zehn Substanzen (unterste Reihe) als auch für alle Varianten mit nur neun dieser Substanzen aufgetragen. Der Wert für Tetralin wurde in allen Fällen auf Null gesetzt. Im zweiten

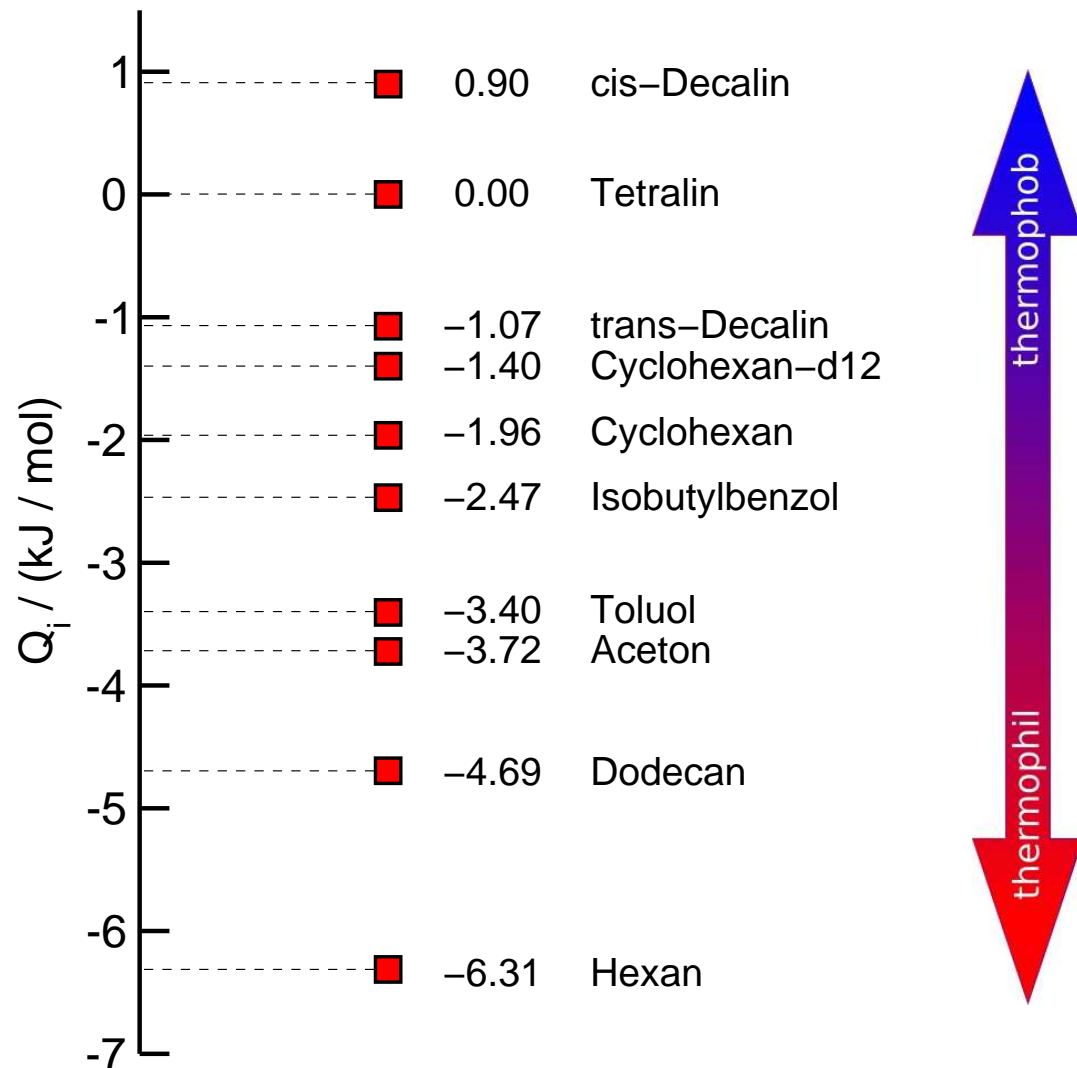


Abbildung 6.9: Sortierung der Lösungsmittel entsprechend ihrer Thermophobizität basierend auf ihren Überführungswärmen Q_i relativ zu Tetralin. (Abbildung nach Ref. [137])

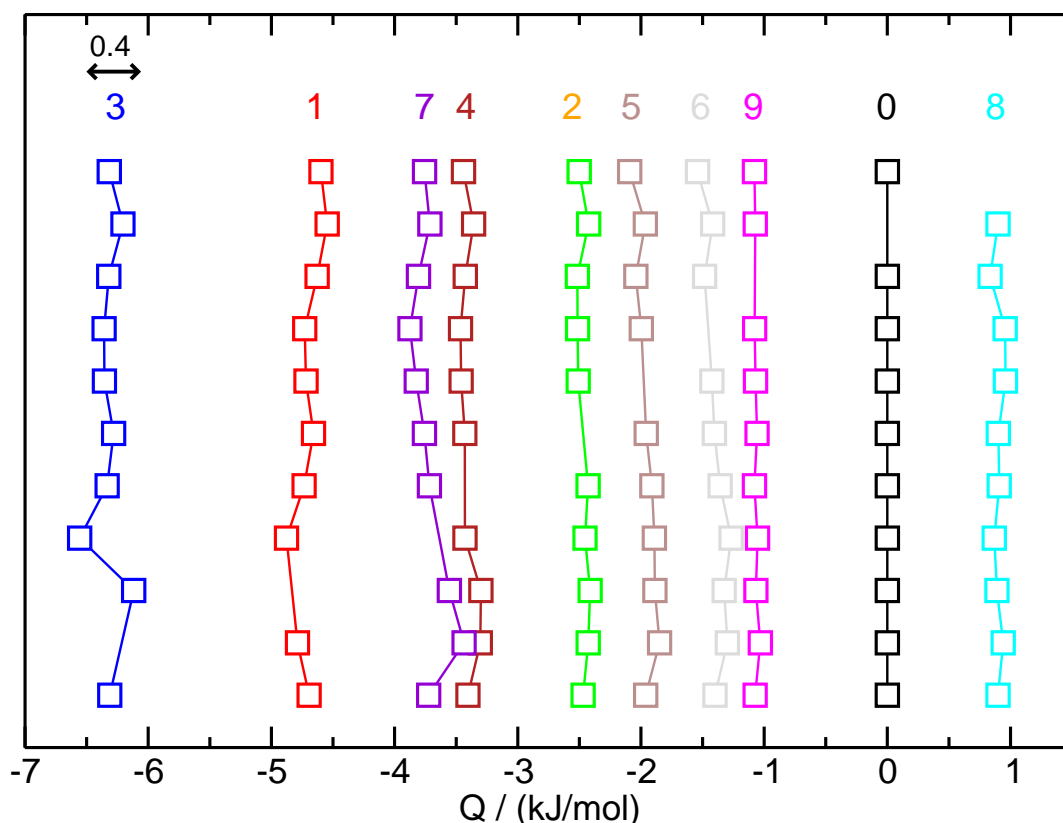


Abbildung 6.10: Zur Fehlerabschätzung der Q_i wurden neben der Sortierung der zehn Substanzen auch alle zehn möglichen Sortierungen von neun der zehn Substanzen aufgetragen. Aus den Schwankungen der Q_i kann die Unsicherheit der Überführungswärmen mit $\delta Q_i \approx \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$ angegeben werden. Die Zuordnung der oben stehenden Ziffern zu den Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

Datensatz von oben, welcher nicht das Tetralin enthält, wurde der Wert von *cis*-Decalin auf dessen Wert im Modell aller zehn Substanzen gesetzt. Man beobachtet, dass die Reihenfolge der Substanzen in allen Fällen die gleiche ist und die Q_i -Werte im Fall des Hexans maximal Schwankungen im Bereich von 0.4 kJ/mol unterliegen. Der abgeschätzte Fehler wird daher mit $\delta Q_i \approx \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$ angegeben.

6.5.2 Diskussion des additiven Modells

6.5.2.1 Interpretation der Q_i

Die Additivität der absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen und ihre Zuordnung zu den Reinsubstanzen ist ein überraschendes Ergebnis, welches nicht auf einem bestimmten Modell des Soret-Koeffizienten aufbaut. In diesem Abschnitt soll versucht werden, eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis zu geben. Als Ausgangspunkt für die von Morozov entwickelten Überlegungen dient wiederum seine in Ref. [91] publizierte Theorie, welche auf der Gleichgewichtsthermodynamik basiert. Wie

bereits in Abschnitt 5.1.2 dieser Arbeit erwähnt, konnte Morozov zeigen, dass der Soret-Koeffizient in verdünnten Lösungen in zwei additive Beiträge aufgespalten werden kann [91]:

$$S_T = S_T^{pur} + S_T^{mix} , \quad (6.60)$$

wobei S_T^{pur} nur durch Eigenschaften der reinen Lösungsmittel bestimmt ist und die Situation mit einem verschwindenden Exzessvolumen beim Mischen beschreibt. Dagegen resultiert der Term S_T^{mix} aus Mischungseffekten und ist somit von Parametern beider Mischungspartner abhängig.

Für eine verdünnte Mischung mit einer gelösten Substanz (Komponente 1) und dem Lösungsmittel (Komponente 2) ist der erste Beitrag des Soret-Koeffizienten bestimmt durch die charakteristischen Durchmesser d_i der Moleküle, ihren Wechselwirkungsparametern a_i und dem Volumenbruch Φ , welches vom Lösungsmittel besetzt wird:

$$S_T^{pur} = S_T^{pur}(d_1, d_2, a_1, a_2, \Phi) . \quad (6.61)$$

Die allgemeine Form jedes Beitrags zum Soret-Koeffizienten kann als Differenz einer thermodynamischen Eigenschaft F zwischen der Mischung und dem reinen Lösungsmittel geschrieben werden [91]:

$$S_T^{pur} = F(d_1, d_2, a_1, a_2, \Phi) - F(d_2, a_2, \Phi) . \quad (6.62)$$

In vielen Fällen sind sich die betreffenden Eigenschaften der Reinsubstanzen sehr ähnlich, so dass $d_1 \approx d_2$ und $a_1 \approx a_2$ sind. Gl. (6.62) kann unter diesen Umständen als Taylor-Reihe geschrieben werden, mit dem nichttrivialen Term

$$S_{T,1 \text{ in } 2}^{pur} = A(d_1 - d_2) + B(a_1 - a_2) . \quad (6.63)$$

Der tiefgestellte Index gibt die Mischungsart explizit an. Die Koeffizienten A und B sind somit nur Funktionen von Eigenschaften der reinen Lösungsmittel. Da aber die Differenzen in Gl. (6.63) als klein angenommen werden sollen, können beide Koeffizienten als ein gemittelter Wert für beide Komponenten angenommen werden. Vertauscht man nun beide Komponenten, so dass aus der gelösten Komponente 1 das Lösungsmittel wird und umgekehrt, so kann Gl. (6.63) geschrieben werden als

$$S_{T,2 \text{ in } 1}^{pur} = A(d_2 - d_1) + B(a_2 - a_1) , \quad (6.64)$$

mit denselben Werten für die beiden Koeffizienten A und B , aus den bereits oben genannten Gründen.

Die Gleichungen (6.63) und (6.64) bestimmen die Beiträge zum Soret-Koeffizienten in den beiden Grenzfällen der verdünnten Mischungen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse auf alle Konzentrationen dazwischen interpoliert werden. Benutzt man die einfachste lineare Näherung in den Molenbrüchen x_1 und $1 - x_1$ der beiden Komponenten, so gilt für den Beitrag des Soret-Koeffizienten der ersten Komponente

$$S_{T,1}^{pur} = A(d_1 - d_2) + B(a_1 - a_2) = f_1 - f_2 , \quad (6.65)$$

mit $f_i := Ad_i + Ba_i$.

Als nächstes soll der Term S_T^{mix} betrachtet werden. Nach Ref. [91] lässt sich dieser für die erste verdünnte Mischung (1 in 2) schreiben als

$$S_{T,1\text{ in }2}^{mix} \approx C\delta V_1 . \quad (6.66)$$

Dabei ist δV_1 der Defekt des molaren Volumens der gelösten Substanz. Ähnlich der Koeffizienten A und B kann der Koeffizient C als eine gemittelte Eigenschaft für beide Komponenten betrachtet werden. Für die umgekehrte Mischung (2 in 1) gilt offensichtlich

$$S_{T,2\text{ in }1}^{mix} \approx C\delta V_2 . \quad (6.67)$$

Wie oben werden die beiden letzten Gleichungen (6.66) und (6.67) auf beliebige Konzentrationen interpoliert, unter Benutzung der thermodynamischen Beziehung für die beiden Defekte des Volumens in den Grenzfällen: $\delta V_1 = (\partial V^E / \partial x_1)_{x_1 \rightarrow 0}$ und $\delta V_2 = -(\partial V^E / \partial x_1)_{x_1 \rightarrow 1}$. Dabei ist $V^E(x_1)$ das Exzessvolumen.

$$S_{T,1}^{mix} \approx C \frac{\partial V^E}{\partial x_1} . \quad (6.68)$$

Im Gegensatz zu $S_{T,1}^{pur}$ besitzt dieser keine additive Form. Durch Zusammenfassen von Gl.(6.65) und (6.68) und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient bei endlichen Konzentrationen zusätzlich den thermodynamischen Faktor $[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]$ enthält [145], erhält man die allgemeine Beziehung für den Soret-Koeffizienten:

$$S_T \approx \frac{f_1 - f_2 + C(\partial V^E / \partial x_1)}{[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}]} . \quad (6.69)$$

Die Funktion $V^E(x)$ ist für eine Großzahl der Mischungen, einschließlich der Mischungen, welche das stark polare Aceton enthalten [146, 147], symmetrisch um den Punkt $x = 0.5$ [145, 148–150], so dass die Ableitung $(\partial V^E(x) / \partial x_1)_{x_1=0.5}$ vernachlässigbar ist. Daraus lässt sich schließen, dass das Produkt $(S_T \cdot [1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T}])_{x_1=0.5}$ eine additive Eigenschaft entsprechend der experimentellen Beobachtungen ist. Aufgrund des verschwindenden Mischungsterms können die f_i aus Gl. (6.69) mit den Überführungswärmen Q_i aus Gl. (6.59) identifiziert werden:

$$f_i = \frac{Q_i}{RT^2} . \quad (6.70)$$

Dies gilt zunächst einmal nur für äquimolare Mischungen. Die Betrachtung anderer Konzentrationen liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und muss gesondert untersucht werden.

Am Ende dieses Abschnittes soll noch auf eine ungeklärte Frage hingewiesen werden: Genaugenommen ist die Additivität der Überführungswärmen nicht kompatibel mit der Additivität des Isotopeneffekts. Dies ist im Fall von Mischungen, in denen der thermodynamische Faktor wichtig wird, zu beobachten. Im vergrößerten Ausschnitt von Abb. 6.8 weicht der Isotopeneffekt des Cyclohexans in Aceton nennenswert von der erwarteten

Verschiebung entlang der Diagonalen ab. Der thermodynamische Faktor hat hier nur noch den Wert 0.18. Für alle anderen Mischungen mit Cyclohexan und Cyclohexan-d₁₂ ist die Isotopenverschiebung von Q innerhalb der Auflösung jedoch additiv.

6.5.2.2 Korrelation der Q_i mit anderen Größen

In diesem Abschnitt soll versucht werden, die Q_i mit einfachen physikalischen Größen in Verbindung zu bringen. Dazu werden neben den ersten zehn Substanzen zusätzlich die in Kap. 5 betrachteten Halogenbenzole Fluor-, Chlor- und Brombenzol sowie *o*-Dichlorbenzol und *m*-Dichlorbenzol in die Betrachtung einbezogen. Die fünf letztgenannten Substanzen wurden in den Lösungsmitteln Toluol und Cyclohexan untersucht, welche die Anschlusspunkte an das zehn-komponentige System bilden und so eine recht gute, wenn auch noch lückenhafte Einbindung in das additive Modell gegeben ist. Außerdem wurden die drei Halogenbenzole in allen möglichen binären Kombinationen untersucht.

Eine in der Literatur bereits mit den Überführungswärmen in Verbindung gesetzte Eigenschaft ist die Aktivierungsenergie der Viskosität. Eslamian et al. [151] korrelierten sie, inspiriert von [45], mit den Überführungswärmen der Flüssigkeiten. Mit diesem Ansatz soll hier versucht werden, die Q_i aus dieser „einfach“ zu messenden Größe abzuschätzen. Der Soret-Koeffizient aus Gl. (6.38) wird dazu im einfachsten Fall als

$$S_T = \frac{E_1^{vis} - E_2^{vis}}{RT^2 \left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T} \right]} \quad (6.71)$$

geschrieben, wobei die Q_i durch die Aktivierungsenergie der Viskosität E_i^{vis} ersetzt wurden.

Die Aktivierungsenergie der Viskosität E^{vis} kann aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität berechnet werden, wenn für die Viskosität eine Arrhenius-typische thermische Aktivierung angenommen wird:

$$\eta = A \exp(E^{vis}/RT), \quad (6.72)$$

wobei R die Gaskonstante ist. Zur Bestimmung der E^{vis} kann der Logarithmus der gemessenen Viskositätsdaten gegen die inverse Temperatur aufgetragen und ein Fit der Form

$$\ln \eta = A + \frac{E^{vis}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^2 \quad (6.73)$$

mit $T_0 = 298.15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ angepasst werden. Aus der Steigung erhält man die Aktivierungsenergie der Viskosität an der benötigten Stelle T_0 . Der letzte Term wurde zur besseren Beschreibung der Krümmung der Kurve hinzugefügt, da die Arrhenius-typische Aktivierung nur für kleine Temperaturintervalle eine gut passende Beschreibung liefert.

Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Kugelfallviskosimeter (*Anton Paar*, automatisches Mikroviskosimeter AMVn) benutzt. Dabei standen Kapillaren mit verschiedenen Durchmessern (1.6 mm, 1.8 mm, 3.0 mm) zur Verfügung. Durch Messen der Fallzeit

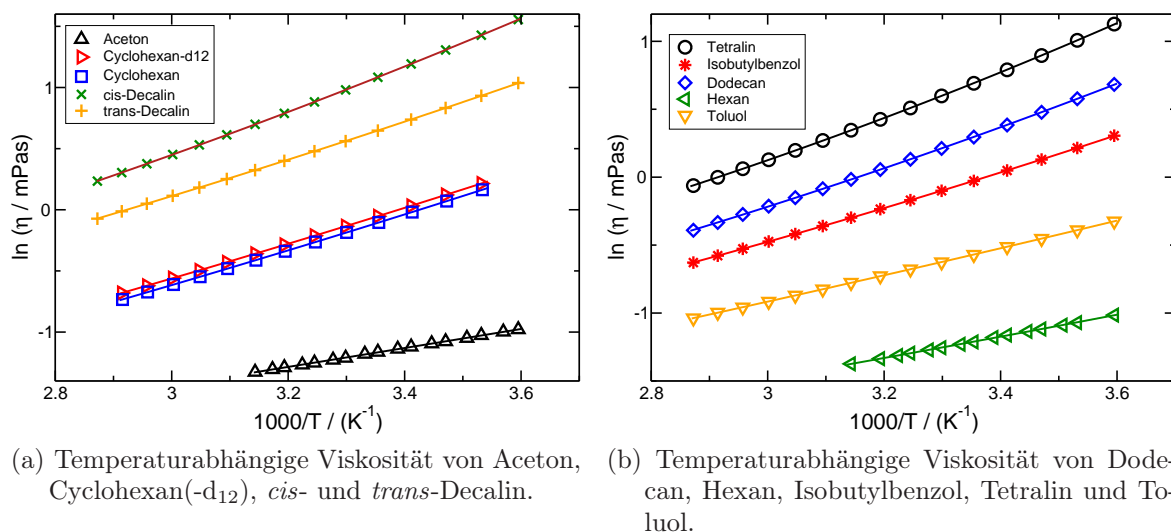


Abbildung 6.11: Logarithmus der Viskosität als Funktion der inversen Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Viskosität bei $T = 25^\circ\text{C}$ für die zehn Substanzen des additiven Modells. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gl. (6.73).

einer Metallkugel mit bekannter Dichte in der zu untersuchenden Flüssigkeit kann mithilfe deren Dichte über die Stokesche Gleichung die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden. Die Dichte wurde daher zunächst temperaturabhängig mit einem Dichtemessgerät (*Anton Paar*, DMA 4100) mit einer Messgenauigkeit von 0.0001 g cm^{-3} gemessen. An die Messdaten wurde ein quadratischer Fit angepasst und unter Verwendung dieser angepassten Funktion wurde im Anschluss die Viskosität der Reinsubstanzen temperaturabhängig gemessen. Sowohl die Messdaten der Dichte als auch der Viskosität sind in Anhang B.4 zu finden.

In Abb. 6.11 ist der Logarithmus der Viskosität gegen die inverse Temperatur für die zehn Substanzen des additiven Modells aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gl. (6.73). Des Weiteren wurde die Viskosität temperaturabhängig für Brom-, Chlor- und Fluorbenzol sowie *o*-Dichlorbenzol und *m*-Dichlorbenzol gemessen. Mit diesen Daten wurde ebenso gemäß dem vorgestellten Verfahren die Aktivierungsenergie der Viskosität für diese Substanzen bestimmt.

In Tab. 6.5 sind die Aktivierungsenergien der Viskosität für 25°C den absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen (aus dem noch unvollständigen Gleichungssystem der 15 Substanzen) gegenübergestellt. Die Substanzen sind dabei nach ihrer Thermophobizität geordnet. Da der Nullpunkt willkürlich für Tetralin auf Null gesetzt wurde und nur die Differenz aber nicht der Absolutwert der Q_i zur Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens eine Rolle spielt, sollten die Aktivierungsenergien der Viskosität zumindest die gleiche Reihenfolge aufweisen wie die Q_i . Anhand der Daten aus Tab. 6.5 lässt sich dies jedoch nicht bestätigen. Während *cis*-Decalin neben dem größten Q_i auch den höchsten Wert für E^{vis} aufweist, weichen die folgenden Substanzen von der Sortierung der Q_i ab und es ist keine eindeutige Korrelation zu erkennen. Unterschiedliche

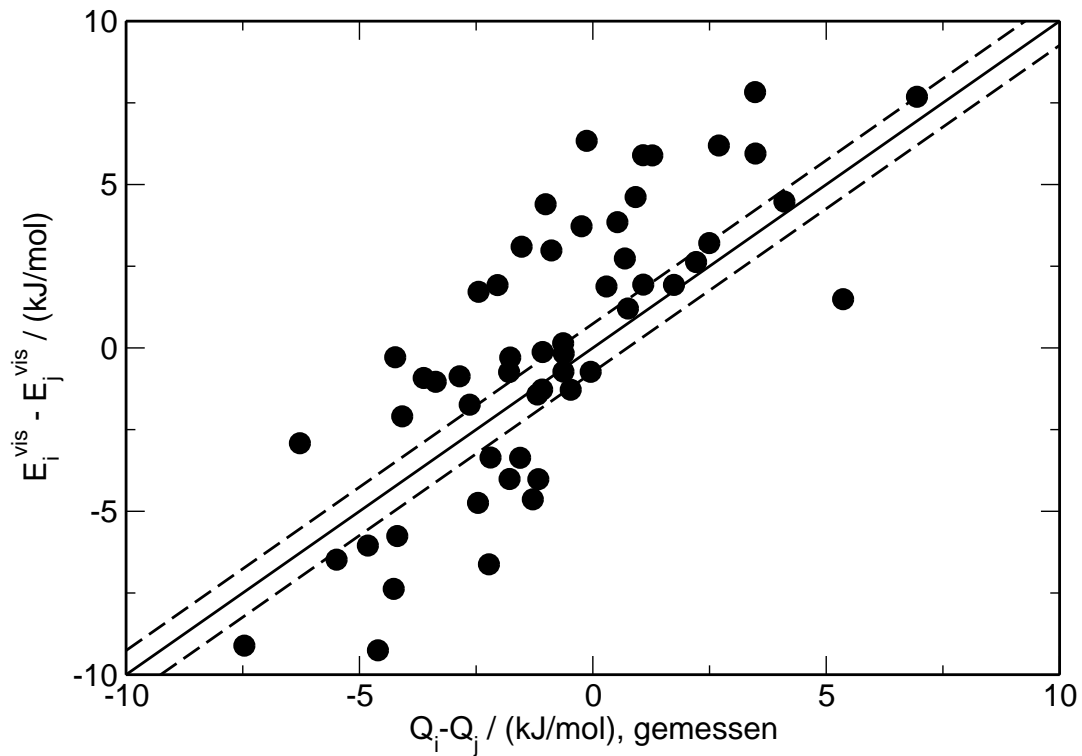


Abbildung 6.12: Korrelation der Differenzen aus den gemessenen Überführungswärmen und den gemessenen Aktivierungsenergien der Viskosität für Mischungen aus 15 verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C.

Reihenfolgen in den beiden Größen bedeuten aber auch, dass das Vorzeichen des Soret-Koeffizienten und damit das thermophobe bzw. thermophile Verhalten zweier Substanzen in Mischung nicht richtig wiedergegeben wird. Dies wird auch durch Abb. 6.12 verdeutlicht. Zwar ist eine gewisse Tendenz zu erkennen, dass die Werte auf die eingezeichnete Diagonale fallen, welche einer perfekten Übereinstimmung entspricht. Allerdings sind die Abweichungen deutlich größer als das Konfidenzintervall (gestrichelte Linien), welches dem aus dem Konfidenzintervall des Soret-Koeffizienten berechneten Intervall aus Abb. 6.8 entspricht. Vor allem die Werte im 2. Quadranten verdeutlichen, dass die Aktivierungsenergien der Viskosität das Vorzeichen verschiedener Mischungen, und somit deren thermodiffusives Verhalten, nicht korrekt wiedergeben können. Daraus lässt sich an dieser Stelle folgern, dass zumindest die Aktivierungsenergie der Viskosität der Reinsubstanzen alleine keine geeignete Größe darstellt, mit deren Hilfe der Soret-Koeffizient einfach berechnet werden kann.

Diese Erkenntnis steht im Einklang mit den Arbeiten von Abbasi et al. [51, 152, 153], in denen verschiedene theoretische Modelle zur Beschreibung der Thermodiffusion in binären Flüssigkeiten untersucht werden. Dabei wird die Überführungswärme ebenfalls mit der Aktivierungsenergie der Viskosität in Verbindung gesetzt. Jedoch wird nicht ausschließlich die Aktivierungsenergie der Viskosität der Reinsubstanzen verwendet, sondern mithilfe theoretisch bestimmter Größen, wie der partiellen molaren inneren Energie

und des partiellen molaren Volumens, eine Aktivierungsenergie der Viskosität für die Mischung berechnet. Durch dieses Verfahren ist es zumindest für ausgewählte Mischungen möglich, den Soret-Effekt innerhalb kleinerer Fehler zu beschreiben. Dieser Ansatz bietet sich auch im Rahmen einer Fortsetzung dieser Arbeit an. Damit lässt sich jedoch an dieser Stelle feststellen, dass aus der relativ einfach zu bestimmenden Aktivierungsenergie nicht direkt auf die Thermophobizität geschlossen werden, sondern weitere Größen eine entscheidende Rolle spielen werden.

Daher sind in Tab. 6.5 noch weitere physikalische Eigenschaften aufgeführt. Zunächst sind die gemessenen Daten der Dichte und der Viskosität sowie die Literaturdaten für das Dipolmoment und relative Dielektrizitätskonstante gezeigt. Außerdem sind die berechneten Daten für das molare Volumen und die Trägheitsmomente dargestellt. Analog zur obigen Argumentation werden die Eigenschaften dahingehend untersucht, ob sie sich entsprechend ihrer Größe so sortieren lassen, dass die Reihenfolge mit der der Q_i übereinstimmt, so dass aus der Differenz der Größe Y_i analog nach Gl. (6.71)

$$S_T \propto \frac{Y_1 - Y_2}{RT^2 \left[1 + (\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1)_{p,T} \right]} \quad (6.74)$$

der Soret-Koeffizient berechnet werden kann.

Die in Tab. 6.5 aufgeführten Eigenschaften lassen jedoch keine einfache Korrelation zur Überführungswärme erkennen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass zumindest keine dieser Eigenschaften für sich eine Möglichkeit bietet, auf die Thermophobizität Rückschlüsse zu ziehen. Weitere Forschung sind daher Voraussetzung zur Klärung der Frage, ob die Überführungswärme durch andere physikalische Eigenschaften der Reinstoffen ausgedrückt werden kann.

Tabelle 6.5: Eigenschaften der Lösungsmittel bei 25 °C, geordnet nach deren berechneten Überführungswärmen. Die Dichte ρ und die Viskosität η wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen. E^{vis} wurde aus den temperaturabhängig gemessenen Viskositätsdaten bestimmt. Das molare Volumen V_m wurde aus ρ und der Molmasse M berechnet. Das Dipolmoment μ und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r sind bis auf eine Ausnahme aus Ref. [124].

Substanz	$Q_i/$ kJ mol ⁻¹	$E^{vis}/$ kJ mol ⁻¹	$M/$ gmol ⁻¹	$\rho/$ gcm ⁻³	$V_m/$ cm ³ mol ⁻¹	$\eta/$ mPas	$\mu/$ D	$\epsilon_r/$	$I_{s,1}/$ uÅ ²	$I_{s,2}/$ uÅ ²	$I_{s,3}/$ uÅ ²
<i>cis</i> -Decalin	0.90	15.688	138.25	0.8922	154.95	2.956	≈ 0	2.214	229.0	457.8	565.2
<i>o</i> -Dichlorbenzol	0.39	10.409	147.00	1.3002	113.06	1.273	2.50	9.995	257.7	357.6	615.3
Tetralin	0.00	14.263	132.20	0.9654	136.94	1.996	≈ 0	2.771	182.2	447.9	608.8
<i>m</i> -Dichlorbenzol	-0.10	9.236	147.00	1.2827	114.60	1.001	1.72	4.974	178.5	595.1	773.6
Brombenzol	-0.26	9.351	157.01	1.4885	105.48	1.068	1.70	5.395	88.9	512.1	601
<i>trans</i> -Decalin	-1.07	13.058	138.25	0.8657	159.70	1.911	≈ 0	2.178	207.6	490.1	647.8
Cyclohexan-d ₁₂	-1.41	12.326	96.23	0.8872	108.46	0.948	—	—	153.4	153.4	254.9
Chlorbenzol	-1.78	8.610	112.56	1.1010	102.23	0.754	1.69	5.697	88.9	323	411.9
Cyclohexan	-1.88	12.333	84.16	0.7741	108.72	0.901	≈ 0	2.016	116.8	116.8	204.1
Isobutylbenzol	-2.47	11.053	134.22	0.8490	158.09	0.973	≈ 0	2.307	172.8	659.0	767.6
Fluorbenzol	-2.80	8.483	96.10	1.0191	94.30	0.555	1.60	5.42 ^a	88.9	197.6	286.5
Toluol	-3.47	8.315	92.14	0.8623	106.85	0.565	0.37	2.374	91.9	201.3	289.9
Aceton	-3.72	6.435	58.08	0.7846	74.02	0.313	2.88	20.493	47.8	61.2	102.4
Dodecan	-4.70	12.771	170.33	0.7452	228.57	1.343	≈ 0	2.006	74.4	3398.3	3433.6
Hexan	-6.31	6.577	86.18	0.6548	131.55	0.297	≈ 0	1.882	36.4	424.0	440.4

^aaus Ref. [116]

6.5.3 Erweiterung des additiven Modells der Überführungswärmen für äquimolare Mischungen

Als Grundlage für das bisher diskutierte additive Modell dienten die äquimolaren Mischungen aus zehn (bzw. 15) unterschiedlichen Lösungsmitteln. Um aus diesem Modell zukünftig Vorhersagen für unbekannte äquimolare Mischungen bezüglich ihres Verhaltens unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten machen zu können, wird vorgeschlagen, die vorangegangenen Ergebnisse als Basis für ein erweiterbares additives Modell zu verwenden. Das Ziel soll sein, dass Vorhersagen für Mischungen möglich sind, deren Substanzen nur über eine oder wenige Schnittstellen an das additive Modell angebunden sind.

6.5.3.1 Additives Modell erweitert auf 23 Substanzen

In Tab. 6.1 wurden neben den bereits behandelten Substanzen noch weitere aufgeführt. Diese werden im nächsten Schritt in das additive Modell eingearbeitet, so dass dieses auf 23 Substanzen ausgedehnt wird. Jedoch sind, wie schon im Fall der (Di-)Halogenbenzole, nicht alle Kombinationen der neuen Substanzen mit allen vorherigen untersucht worden. Um neue Substanzen in das Modell sinnvoll einfügen zu können, sollten mindestens Messdaten für Mischungen mit zwei bereits in das Modell integrierten Substanzen vorliegen. Im Fall des Benzols lagen Messdaten von Mischungen in Cyclohexan und Cyclohexand₁₂, gemessen von Wittko [31], vor. In Kap. 5 wurde außerdem S_T für Benzol in den drei Halogenbenzolen untersucht, so dass insgesamt fünf Anschlusspunkte für Benzol existieren.

Bei einer weiteren sehr gut angeschlossenen Substanz handelt es sich um das 1-Methylnaphthalin (1-MN). Durch Messungen des Soret-Koeffizienten in Cyclohexan, Toluol und *trans*-Decalin im Rahmen zweier Bachelorarbeiten von Lindner [154] und Groß [155] sowie in Hexan und Dodecan im Rahmen der Diplomarbeit von Schock [156] liegen auch hier fünf Anschlusspunkte vor. Des Weiteren wurden zum Aufbau einer erweiterbaren Basis die in Ref. [156] ebenfalls untersuchten Alkane Pentan, Heptan, Octan, Decan, Tetradecan und Hexadecan trotz des nur einen Anschlusspunktes 1-MN in das Modell aufgenommen.

In Abb. 6.13 sind die auf $x = 0.5$ interpolierten Werte sowie die mit *modified UNIFAC* (*Dortmund*) berechneten thermodynamischen Faktoren in die um die neuen Substanzen erweiterte Matrix des additiven Modells eingetragen. Da, wie bereits erwähnt, für die neu hinzugefügten Substanzen nur einzelne Messungen in den bereits vorhandenen Substanzen untersucht wurden, ist der überwiegende Teil der Matrix noch unbesetzt. Daher soll diese Matrix als Basis einer Datenbank dienen, die mit jeder in Zukunft neu vermessenen Mischung erweitert werden kann.

Analog zur vorangegangenen Auswertung wurden mithilfe der thermodynamischen Faktoren aus den Soret-Koeffizienten die relativen molaren reduzierten Überführungswärmen berechnet und mittels der Minimierung für alle Mischungen die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen bestimmt. In Abb. 6.14 sind erneut die gemessenen und die berechneten relativen molaren reduzierten Überführungswärmen gegeneinander

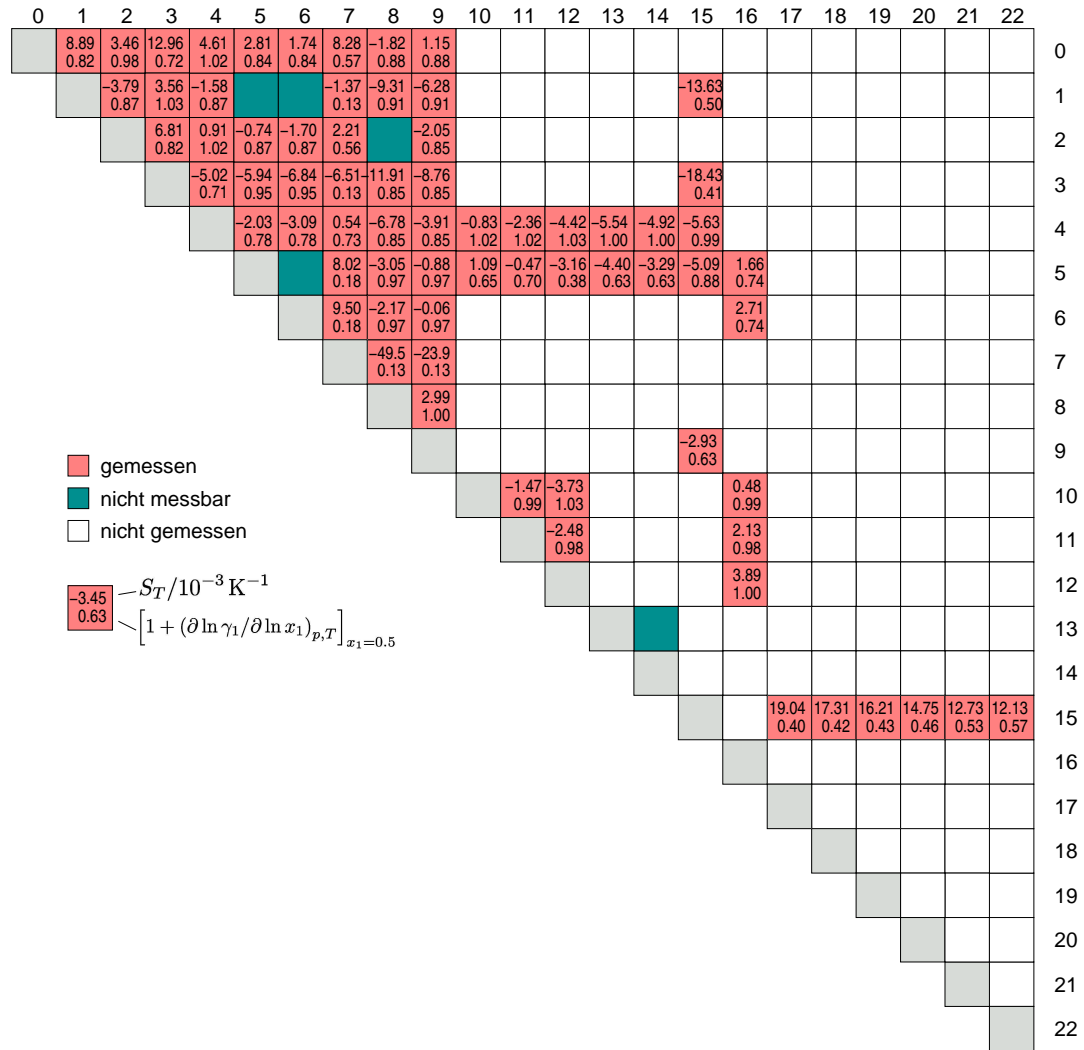


Abbildung 6.13: Matrix der binären äquimolaren Mischungen 23 verschiedener Lösungsmittel. Der obere Wert gibt jeweils den Soret-Koeffizienten S_T , der untere den thermodynamischen Faktor bei $x = 0.5$ und $T = 25^\circ\text{C}$ an. Mit TDFRS nicht messbare und noch nicht gemessene Systeme enthalten keine Werte und sind zusätzlich farblich unterschiedlich unterlegt. Die Zuordnung der Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

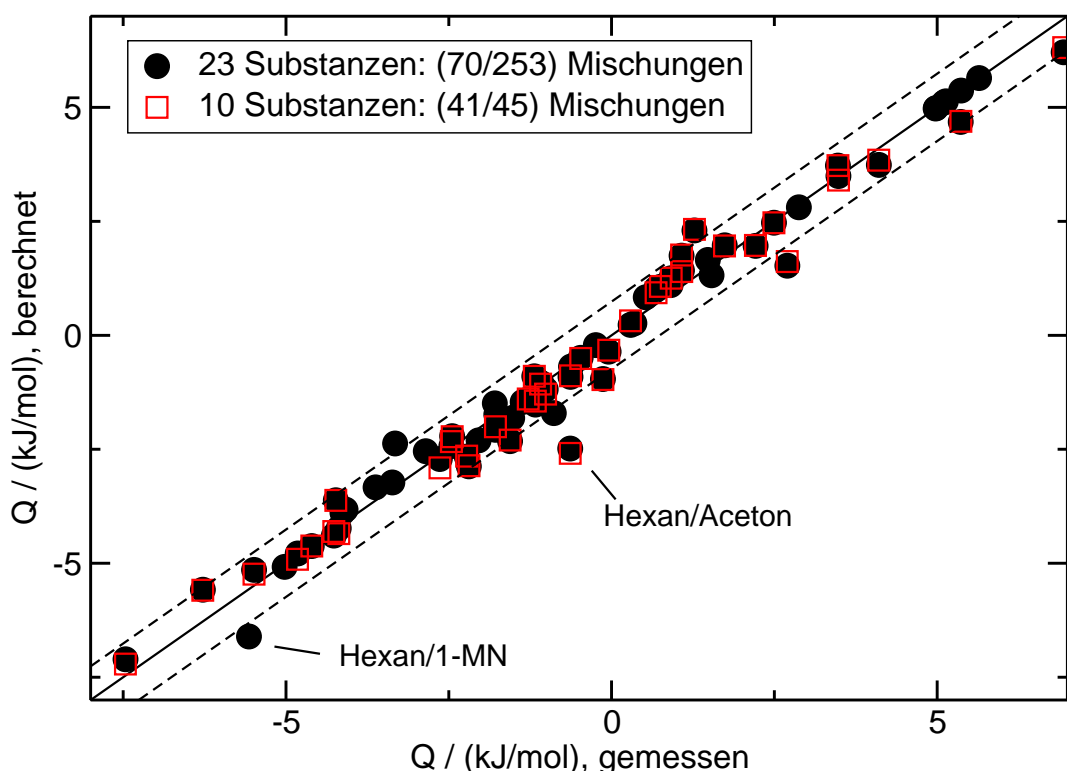


Abbildung 6.14: Korrelation der gemessenen und vom additiven Modell berechneten Werte der Überführungswärmen für 70 binäre äquimolare Mischungen bei $T = 25\text{ °C}$.

aufgetragen. Analog zu Abb. 6.8 entspricht die eingezeichnete Diagonale der perfekten Übereinstimmung, während die gestrichelten Linien wieder das umgerechnete Konfidenzintervall angeben. Auch die Mischungen mit den zusätzlichen Substanzen liegen sehr gut auf der Diagonalen bzw. im Konfidenzintervall. Nur die Mischung Hexan/1-MN liegt etwas außerhalb des Konfidenzintervalls. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Alkane Pentan, Heptan, Octan, Decan, Tetradecan und Hexadecan nur in 1-MN gemessen worden sind und somit nur *einen* Anschlusspunkt an die anderen Lösungsmittel besitzen. Somit fallen diese Mischungen in Abb. 6.14 notwendigerweise exakt auf die Diagonale, da – bedingt durch das Ausgleichsverfahren – die Q_i dieser Alkane keinen Fehler zugewiesen bekommen. Messungen in weiteren Lösungsmitteln sind nötig, um deren Q_i genauer zu bestimmen. In Abb. 6.15 sind alle 23 Substanzen entsprechend ihrer Thermophobizität (rote Balken) angeordnet. Die grün unterlegten Felder markieren dabei die Substanzen, die in allen möglichen Kombinationen untereinander gemessen wurden und somit die am besten bestimmte Überführungswärme besitzen. Die hellblau unterlegten Substanzen sind mindestens über zwei Substanzen an die erste Gruppe angebunden. Daher sind die berechneten Überführungswärmen unsicherer als die der ersten Gruppe. Die weiß markierten Substanzen besitzen lediglich einen Anschlusspunkt an die anderen Substanzen und die Unsicherheit der Q_i ist bei diesen Substanzen am größten. Trotz der Erweiterung des Substanzen-Pools um sieben Substanzen, welche mindestens über zwei Lösungsmittel an das ursprüngliche zehn-komponentige System angeschlossen

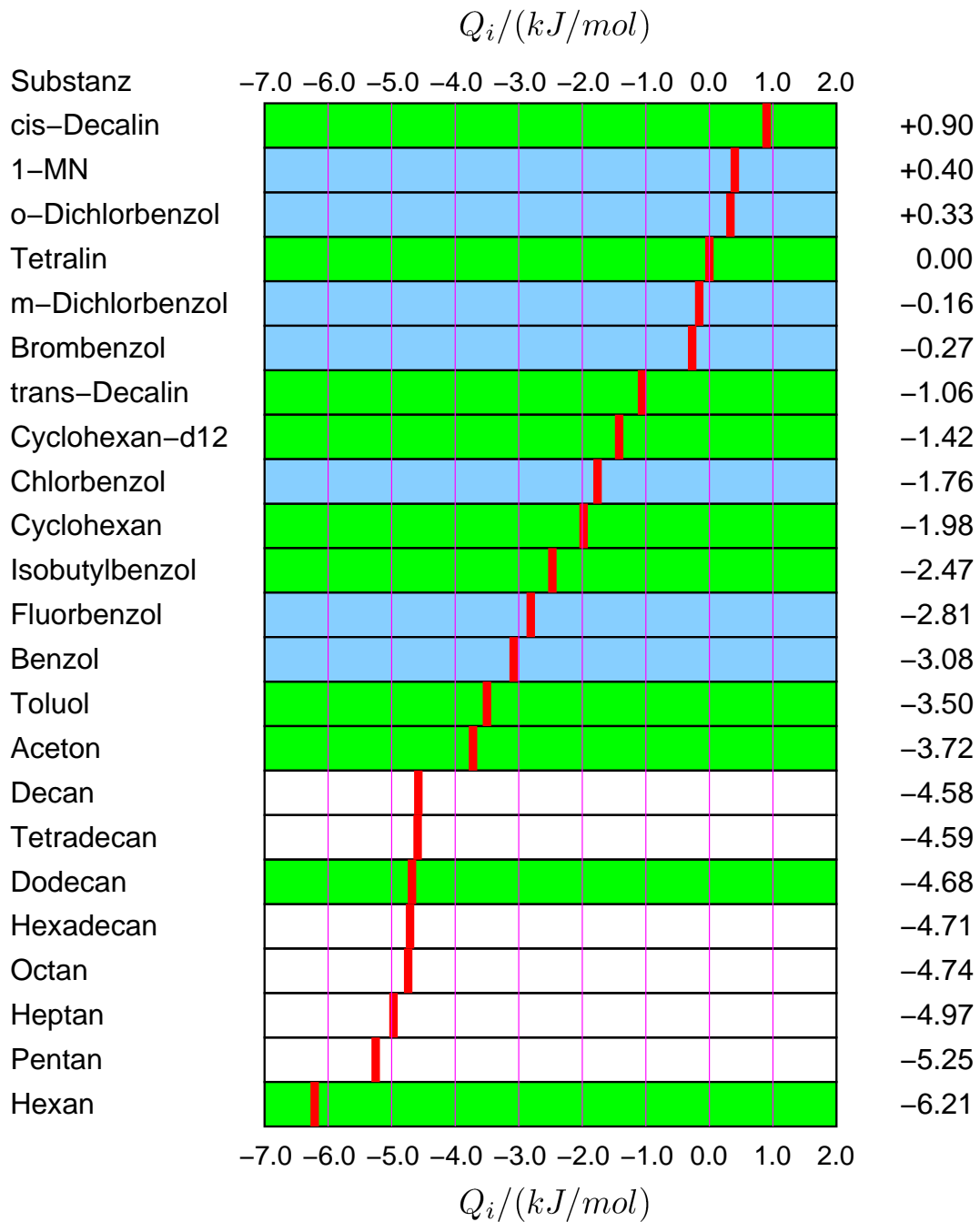


Abbildung 6.15: Sortierung der 23 Substanzen entsprechend ihrer Thermophobizität (rote Balken) basierend auf ihren Überführungswärmen Q_i relativ zu Tetralin bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die farbliche Unterlegung unterscheidet die Substanzen nach Anzahl der gemessenen Mischungen: grün markierte Substanzen sind untereinander in allen binären Kombination gemessen worden, die hellblau unterlegten mit mindestens zwei der grünen Substanzen. Für weiß markierte Substanzen existieren nur Messungen mit einer der anderen Substanzen.

sind, variieren die Werte der ersten zehn Substanzen um maximal $\delta Q_i = 0.1 \text{ kJ/mol}$ im Vergleich zu den Werten in Abb. 6.9. Dies liegt innerhalb des bereits abgeschätzten Fehlerintervalls von $\pm 0.2 \text{ kJ/mol}$ und kann als eine weitere Bestätigung der Gültigkeit des additiven Modells angesehen werden.

6.5.3.2 Test der Vorhersagekraft des erweiterten additiven Modells

Neben den Mischungen von 1-MN mit Alkanen verschiedener Länge aus Abschnitt 6.5.3.1 konnten im Rahmen der Diplomarbeit von Schock [156] noch experimentelle Ergebnisse für den Soret-Koeffizienten der Mischungen Tetralin/1-MN, Tetralin/Octan, Tetralin/Decan und Tetralin/Tetradecan erhalten werden. Jedoch existiert jeweils nur ein Messwert, welcher nicht exakt bei der benötigten Konzentration von $x = 0.5$ vorliegt. Zur Vermeidung einer Verfälschung des additiven Modells aufgrund dieser ungewissen Genauigkeit, wurden diese Werte nicht im Modell verwendet, sondern sollen dazu dienen, die Vorhersagekraft des additiven Modells zu testen. In diesem ist 1-MN über fünf Substanzen an die übrigen Substanzen angeschlossen. Die Alkane Octan, Decan und Tetradecan besitzen nur 1-MN als Referenzpunkt. Die entsprechenden Mischungen sind in Abb. 6.16 grün hinterlegt. Dagegen ist der Mischungspartner Tetralin über neun Substanzen fest in das Modell eingebunden.

Für die vier Testmischungen, welche in Abb. 6.16 gelb markiert sind, wurde der thermodynamische Faktor bei $x = 0.5$ nach Tab. 6.3 bestimmt. Anschließend konnte mithilfe der Q_i aus Abb. 6.15 der jeweilige theoretische Soret-Koeffizient berechnet werden, welcher mit den gemessenen Werten verglichen werden kann. In Tab. 6.6 sind sowohl die berechneten relativen molaren reduzierten Überführungswärmen $Q = Q_1 - Q_2$ und der theoretische Soret-Koeffizient als auch der gemessene Wert aus Ref. [156] für $x = 0.5$ gezeigt. Es zeigt sich, dass das Modell für alle Mischungen nicht nur das korrekte Vorzeichen vorhersagt, sondern auch die Absolutwerte recht gut wiedergibt. Besonders für die Mischungen mit den nur sehr schlecht im Modell verankerten Alkanen erhält man ein recht überzeugendes Ergebnis. Die Abweichung im Fall der Mischung Tetralin/Decan ist dabei etwas größer als in den drei anderen Mischungen. Durch weitere Messungen der Alkane in den übrigen Substanzen könnte es gelingen die Q_i -Werte weiter zu verbessern und somit auch für dieses System eine bessere Vorhersage zu treffen.

K ₁	K ₂	Vorhersage		Experiment	abs. Abweichung
		Q kJmol ⁻¹	S_T 10 ⁻³ K ⁻¹	S_T 10 ⁻³ K ⁻¹	$ \Delta S_T $ 10 ⁻³ K ⁻¹
Tetralin	1-MN	-0.40	-0.59	-1.16	0.57
Tetralin	Octan	4.74	8.55	9.14	0.59
Tetralin	Decan	4.58	7.94	9.51	1.57
Tetralin	Tetradecan	4.59	7.30	7.60	0.3

Tabelle 6.6: Vergleich von mit dem additiven Modell berechneten und gemessenen Soret-Koeffizienten bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $x = 0.5$ zur Überprüfung der Aussagekraft des additiven Modells. Die experimentellen Werte wurden der Ref. [156] entnommen.

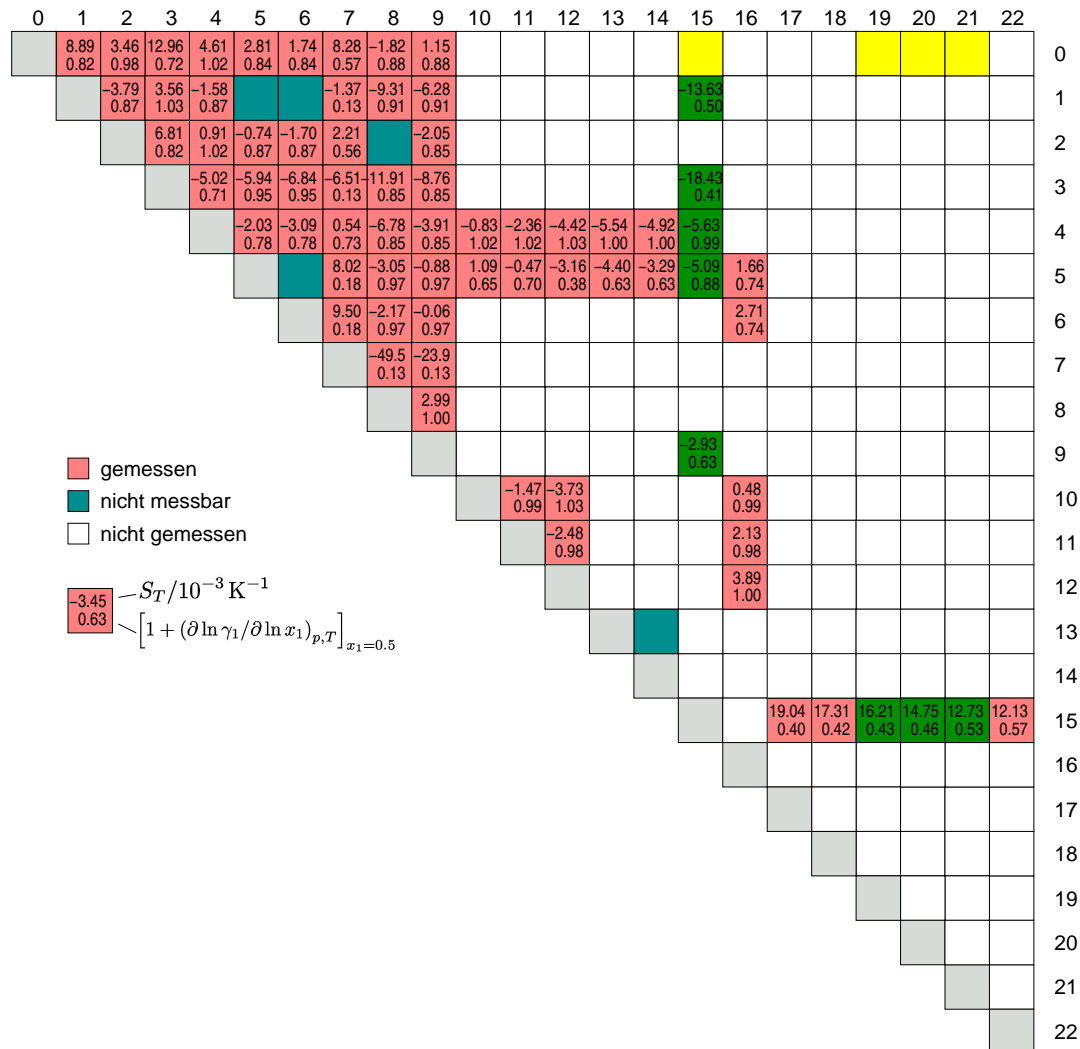


Abbildung 6.16: Modifizierte Matrix aus Abb. 6.13 der binären äquimolaren Mischungen 23 verschiedener Lösungsmittel. Der obere Wert gibt jeweils den Soret-Koeffizienten S_T , der untere den thermodynamischen Faktor bei $x = 0.5$ und $T = 25^\circ\text{C}$ an. Durch die grünen Mischungen sind die vier Mischungspartner von Tetralin teilweise in das additive Modell eingebunden. Zum Testen der Vorhersagekraft des additiven Modells dienen die vier gelb markierten Mischungen. Die Zuordnung der Substanzen kann Tab. 6.1 entnommen werden.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Modell zur Beschreibung der Thermophobizität von Flüssigkeiten präsentiert. Hierzu wurde durch eine Erweiterung der Datenbasis mittels Messung aller möglichen Mischungen der beiden Decalin-Isomere in zehn bereits untersuchten Substanzen gezeigt, dass ein bereits existierendes Modell für den Soret-Koeffizienten, insbesondere für Mischungen polarer Substanzen, seine Gültigkeit verliert. Durch Übertragung des additiven Ansatzes auf die absolute molare reduzierte Überführungswärme, welche über den thermodynamischen Faktor mit dem Soret-Koeffizienten verknüpft ist, wurde gezeigt, dass Substanzen nach ihrer Thermophobizität geordnet werden können. In einer äquimolaren binären Flüssigkeitsmischung konkurrieren in Anwesenheit eines Temperaturkoeffizienten die beiden Komponenten miteinander und die Substanz mit der größeren Thermophobizität reichert sich im Kalten an. Ziel dieses Modells ist es, dass durch Kenntnis der absoluten molaren reduzierten Überführungswärme, welche durch eine einzelne Messung in einer Mischung mit einer Substanz eines Pools an Substanzen, es möglich ist, das thermodiffusive Verhalten der Flüssigkeit in den anderen Substanzen des Pools zu berechnen. Durch Erweiterung auf mehr als die doppelte Anzahl der ursprünglichen 10 Substanzen konnte gezeigt werden, dass das additive Modell auch für diese große Anzahl an Mischungen seine Gültigkeit behält und sogar Vorhersagen des thermodiffusiven Verhaltens möglich sind.

7 Tracer-Diffusionskoeffizient dibromierter (Cyclo)Alkane

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Fall unendlicher Verdünnung für verschiedene bromierte Alkane in unterschiedlichen Lösungsmitteln vorgestellt. Diese wurden im Zusammenhang einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Borovkov vom *Institute of Chemical Kinetics and Combustion of SB RAS* in Novosibirsk zur Bestimmung effektiver Reaktionsradien benötigt, mit deren Hilfe der Elektronentransfer von Radikalanionen zu Dibromalkanen in alkanischer Lösung untersucht wurde. Ein Großteil dieser Ergebnisse ist in Zusammenarbeit mit I. S. Ivanishko, I. V. Beregovaya und V. I. Borovkov in Ref. [157] veröffentlicht worden, und die folgenden Abschnitte entsprechen weitgehend der dort verwendeten Darstellung.

7.1 Bestimmung von Tracer-Diffusionskoeffizienten

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Verfahren (TDFRS) ist es nur möglich, den kollektiven, wechselseitigen Diffusionskoeffizienten D zu messen. Nur im Grenzfall der unendlichen Verdünnung entspricht dieser dem Tracer-Diffusionskoeffizienten eines gelösten Teilchen. Da dieser zusätzlich temperaturabhängig bestimmt werden soll, wird im Folgenden sowohl die Konzentrations- als auch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten behandelt.

Die Konzentrationsabhängigkeit von $D(c, T)$ ist einerseits in der Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Viskosität und andererseits in der des osmotischen Moduls begründet. Somit ist es notwendig zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur, $D_0(T) = D(c = 0, T)$, temperatur- und konzentrationsabhängige Messdaten des Diffusionskoeffizienten $D(c, T)$ zur Konzentration Null zu extrapolieren. Dazu sollen im Folgenden konzentrations- und temperaturabhängige Messdaten des Diffusionskoeffizienten $D(c, T)$ mit einer physikalisch motivierten Modellfunktion gefittet werden. Die Konzentrationsabhängigkeit kann in diesem Fall durch ein Polynom, welches der Virialentwicklung des Diffusionskoeffizienten entspricht, beschrieben werden [158]. Da die Messdaten einen großen Konzentrationsbereich abdecken, ist es notwendig ein Polynom zweiter Ordnung für die Konzentration c (Gewichtsbruch) anzupassen

$$D(c, T) = D_0(T) [1 + \alpha(T)c + \beta(T)c^2] . \quad (7.1)$$

Die Virialkoeffizienten können dabei linear in der Temperatur variieren

$$\alpha(T) = a_1 + a_2(T - T_r) \quad , \quad (7.2)$$

$$\beta(T) = b_1 + b_2(T - T_r) \quad . \quad (7.3)$$

Hier ist $T_r = 298.15 \text{ K}$ eine geeignet gewählte Referenztemperatur.

Für unendlich verdünnte kolloidale Teilchen oder große Moleküle kann der Diffusionskoeffizient durch die bekannte Stokes-Einstein-Gleichung über die Viskosität des Lösungsmittels η beschrieben werden:

$$D_0(T) = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \propto \frac{T}{\eta} \quad , \quad (7.4)$$

wobei R_h der hydrodynamische Radius des Tracer-Moleküls und $k_B T$ die thermische Energie ist.

Gl. (7.4) setzt jedoch voraus, dass der hydrodynamische Radius R_h des Tracer-Moleküls signifikant größer als die Teilchengröße der Lösungsmittelmoleküle ist. Sind jedoch die gelösten Teilchen vergleichbar groß oder sogar kleiner als die Lösungsmittelmoleküle, entkoppeln Viskosität und translatorischer Diffusionskoeffizient und die Proportionalität zwischen $D_0(T)$ und $T/\eta(T)$ geht verloren, insbesondere in der Nähe des Glasübergangs [159, 160]. Diese Entkopplung kann durch eine Modifizierung der Stokes-Einstein-Gleichung durch den Ansatz

$$D_0(T) = D_0(T_r) \left[\frac{\eta(T_r)}{T_r} \frac{T}{\eta(T)} \right]^f \quad (7.5)$$

berücksichtigt werden.

Ein Exponent $f < 1$ entspricht einer schwächeren Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verglichen mit der Viskosität. Über eine ähnliche Entkopplung zwischen Rotations-Diffusion und Viskosität wurde für Squalan (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) als Lösungsmittel in Ref. [159] berichtet.

Durch Einsetzen von Gl. (7.5) in Gl. (7.1) erhält man somit zur Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten die Fitgleichung

$$D(T) = D_0(T_r) \left[\frac{\eta(T_r)}{T_r} \frac{T}{\eta(T)} \right]^f \left[1 + (a_1 + a_2(T - T_r))c + (b_1 + b_2(T - T_r))c^2 \right] \quad . \quad (7.6)$$

7.2 Temperaturabhängige Viskosität von Dodecan, Hexan und Squalan

Nach Gl. (7.6) wird zur Bestimmung von Tracer-Diffusionskoeffizienten eines gelösten Teilchens die temperaturabhängige Viskosität des Lösungsmittels benötigt. Diese

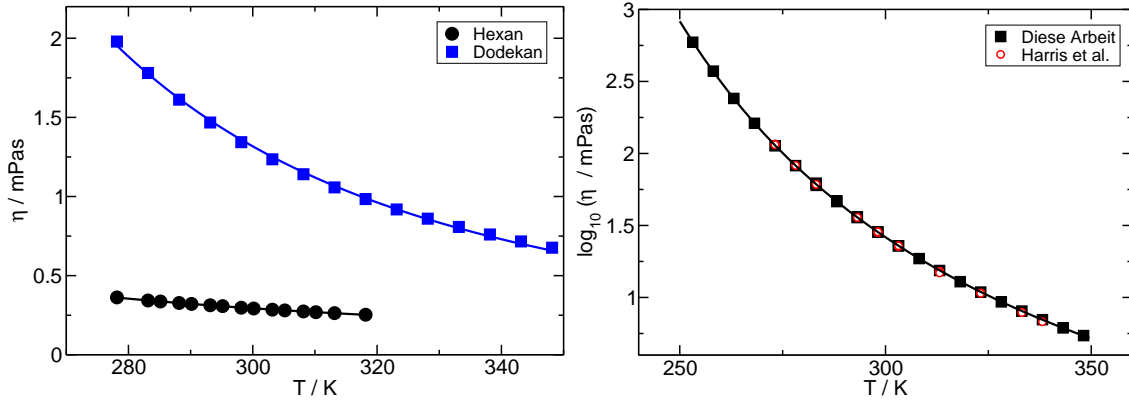


Abbildung 7.1: Viskosität $\eta(T)$ der drei Lösungsmittel als Funktion der Temperatur. Im linken Graphen sind die Viskositäten der Alkane Hexan und Dodecan gezeigt. Die Linien sind Anpassungen nach der Arrhenius-Andrade-Beziehung mit einer Aktivierungstemperatur der Viskosität T_A . Im rechten Graphen ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Squalan dargestellt. Die schwarze Linie ist eine Anpassung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung an die Messwerte. Zum Vergleich sind Literaturwerte von Harris [161] eingezeichnet.

wurde für die Lösungsmittel Dodecan, Hexan und Squalan bei Temperaturen zwischen 278.15 K und 348.15 K mit einem Kugelfallviskosimeter bestimmt. Details hierzu sind in Kap. 6.5.2.2 beschrieben. Die Messdaten sowie die zuvor bestimmte temperaturabhängige Dichte der Substanzen sind in Anhang B.4 zu finden. Zusätzlich wurde die Viskosität von Squalan für Temperaturen zwischen 253.15 K und 293.15 K mit einem Rheometer von Herrn Horn am *Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik* der Universität Bayreuth gemessen. Auch diese Daten sind in Anhang B.4 aufgeführt. In Abb. 7.1 sind die Ergebnisse der Messungen zu sehen. Für Squalan konnten die in der Literatur vorhandenen Werte [161] bestätigt und die Datenbasis um Werte für niedrige Temperaturen ergänzt werden. Gut zu erkennen ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität der verschiedenen Lösungsmittel. Während die Viskosität der Alkane im gemessenen Temperaturbereich über $T = 278.15$ K mit abnehmender Temperatur etwa um einen Faktor 3 ansteigt, nimmt die Viskosität von Squalan um etwa einen Faktor 16 zu. Betrachtet man Temperaturen bis 253.15 K, so überstreicht die Viskosität von Squalan sogar zwei Größenordnungen. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass Squalan ein Glasbildner ist [161]. Für die Viskosität der Lösungsmittel Dodecan und Hexan kann daher an dieser Stelle eine Arrhenius-typische thermische Aktivierung angenommen werden:

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp(T_A/T) , \quad (7.7)$$

Substanz	$\eta_\infty /$ 10^{-3} mPas	$T_A /$ K	$T_0 /$ K
Hexan	20.81	794.0	—
Dodecan	8.74	1504.5	—
Squalan	58.47	844.8	161.60
Squalan [161]	53.79	854.1	161.88

Tabelle 7.1: Fitparameter der Anpassungen der Gl. (7.7) bzw. Gl. (7.8) an die gemessenen Werte der Viskositäten der Lösungsmittel Hexan, Dodecan und Squalan sowie der Vergleich mit Literaturdaten [161].

während zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Glasbildners Squalan die Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung besser geeignet ist [161, 162]:

$$\eta(T) = \eta_\infty \exp(T_A / (T - T_0)) . \quad (7.8)$$

T_A ist dabei die Aktivierungstemperatur der Viskosität. In Tab. 7.1 sind die Fitparameter der Anpassungen der Gl. (7.7) bzw. Gl. (7.8) an die Messdaten aufgeführt. Die Werte für Squalan stimmen gut mit Literaturwerten von Harris [161] überein.

7.3 Tracer-Diffusionskoeffizienten von Bromalkanen in Dodecan, Hexan und Squalan

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen des Diffusionskoeffizienten der Dibromalkane 1,2-Dibromethan (DBE), 2,3-Dibrombutan (DBB), 1,3-Dibrompropan (DBP), 1,6-Dibromhexan (DBH) und 1,2-*trans*-Dibromcyclohexan (DBCH) in den Lösungsmitteln Hexan, Dodecan und Squalan vorgestellt. Die im Folgenden präsentierten Messwerte sind in Anhang B.3 tabelliert.

In Abb. 7.2(a) - 7.2(c) ist der Diffusionskoeffizient D als Funktion des Massenbruchs c des Dibrom(cyclo)alkans für DBE, DBCH sowie DBB in Dodecan bei den Temperaturen $T = 293.15 \text{ K}$, 298.15 K und 313.15 K aufgetragen. Wie erwartet wird der Diffusionskoeffizient bei steigender Temperatur größer. Mit zunehmender Konzentration des Dibrom(cyclo)alkans erhöht sich die Viskosität der Lösung und der Wert des Diffusionskoeffizienten nimmt bis hin zu hohen Konzentrationen monoton ab.

Die Abb. 7.2(d) - 7.2(f) zeigen den Diffusionskoeffizienten D als Funktion des Massenbruchs c des Dibrom(cyclo)alkans für DBE, DBCH sowie DBP in Squalan bei den Temperaturen $T = 278.15 \text{ K}$, 288.15 K , 298.15 K und 333.15 K . Zunächst einmal fällt auf, dass die Werte des Diffusionskoeffizienten aufgrund der deutlich höheren Viskosität von Squalan um bis zu einer Größenordnung kleiner sind als in den Mischungen mit Dodecan. Wie im Fall der Dodecan-Mischungen beobachtet man auch hier, dass D mit steigender Temperatur größer wird. Die Konzentrationsabhängigkeit von D ist etwas weniger stark ausgeprägt als in den Mischungen mit Dodecan. Während der Diffusions-

koeffizient in der Mischung DBE/Squalan mit der Konzentration zunimmt, nimmt er im Fall der Mischungen DBCH/Squalan und DBP/Squalan jedoch wiederum leicht ab.

Zur Bestimmung des Tracer-Diffusionskoeffizienten wurde an alle Datenpunkte jeder dieser Mischungen ein Fit nach Gl. (7.6) mit den in Kap. 7.2 bestimmten Parametern für die temperaturabhängige Viskosität angepasst (durchgezogene Linien in Abb. 7.2). Da im Fall des Dodecans Messdaten für einen größeren Konzentrationsbereich vorliegen, wurde für die Konzentrationsabhängigkeit ein Polynom zweiter Ordnung angefitet. Für die Mischungen mit dem Lösungsmittel Squalan liegen jedoch jeweils nur drei Messwerte für relativ kleine Konzentrationen vor. Daher wurde hier nur eine lineare Anpassung in der Konzentration vorgenommen ($b_1 = b_2 = 0$). Die erhaltenen Fitparameter sind in Tab. 7.2 aufgeführt. Mithilfe von Gl. (7.5) ist es somit möglich den Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_0(T)$ bei einer bestimmten Temperatur innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls zu berechnen.

Weiterhin wurde der Diffusionskoeffizient der Mischung aus dem zweifach bromierten Hexan (1,6-Dibromhexan) in Hexan untersucht. In Abb. 7.3 ist der Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit des Massenbruchs c des 1,6-Dibromhexans gezeigt. Auch in diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient des gelösten Dibromhexans mit der Temperatur größer. Auch nimmt er zunächst stark mit steigender Konzentration ab. Im Bereich sehr hoher Konzentrationen schwächt sich diese Konzentrationsabhängigkeit jedoch ab und kehrt sich möglicherweise sogar um. Die durchgezogenen Linien sind, analog zu den vorherigen Mischungen, wieder Anpassungen nach Gl. (7.6) mit den in Kap. 7.2 bestimmten Parametern für die temperaturabhängige Viskosität. Die gestrichelten Linien sind ebenfalls Anpassungen nach Gl. (7.6), jedoch wurde hier der Fitparameter f fest auf eins gesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Anpassungen zeigt, dass in diesem Fall der Parameter f nicht benötigt wird und somit keine beobachtbare Entkopplung von translatorischem Diffusionskoeffizient und Viskosität stattfindet. Dies kann damit begründet werden, dass 1,6-Dibromhexan im Vergleich zum Lösungsmittel Hexan als große Kugel betrachtet werden kann und die Stokes-Einstein-Beziehung in diesem Fall somit gültig ist.

Komp. 1	Komp. 2	$D_0(T_r)/$ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	f	a_1	$a_2/$ K^{-1}	b_1	$b_2/$ K^{-1}
DBE	Dodecan	15.00	0.76	-1.330	0.0138	0.4197	-0.0125
DBB	Dodecan	10.37	0.79	-0.545	0.0120	-0.2038	-0.0184
DBCH	Dodecan	9.13	0.96	-1.394	0.0034	0.5591	-0.0012
DBE	Squalan	1.87	0.69	0.814	0.0015	0	0
DBP	Squalan	1.82	0.66	-0.683	0.0149	0	0
DBCH	Squalan	0.96	0.89	-0.518	-0.0030	0	0
DBH	Hexan	30.49	1.16	-2.067	0.0068	1.2947	-0.0057
DBH	Hexan	30.57	1.00	-2.073	0.0107	1.3005	-0.0097

Tabelle 7.2: Tracer-Diffusionskoeffizienten $D_0(T_r)$ der Bromalkane bei der Referenztemperatur $T_r = 298.15 \text{ K}$ und weitere Fitparameter nach Gl. (7.6).

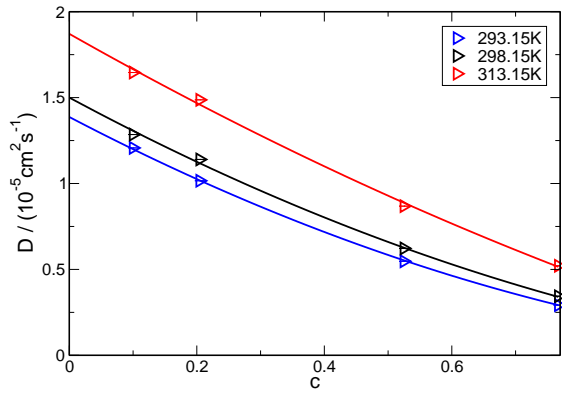
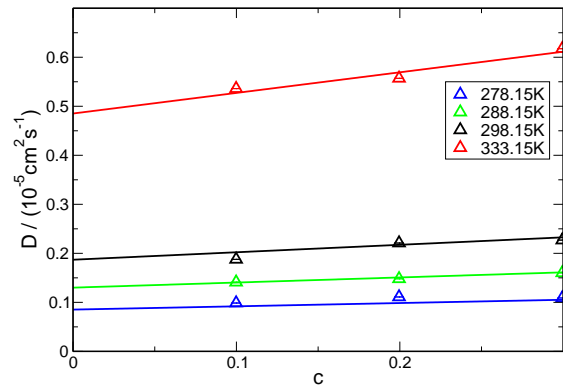
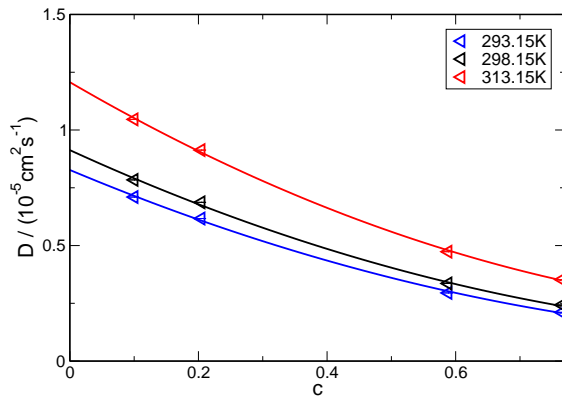
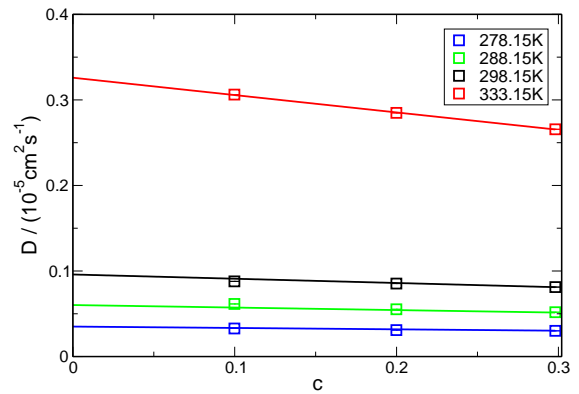
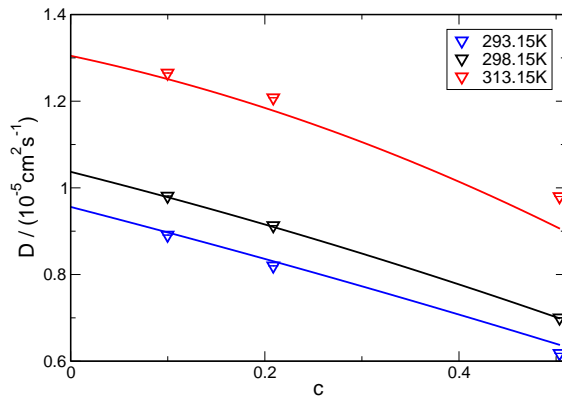
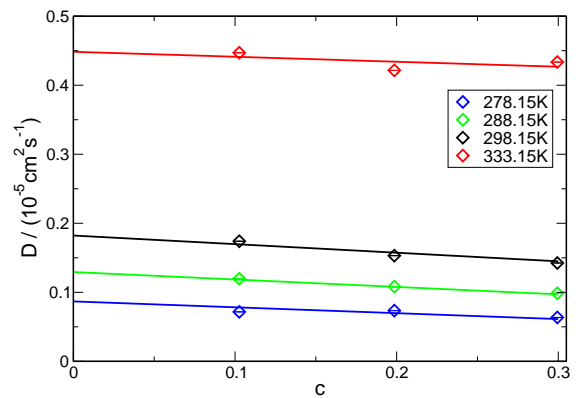

(a) D von Dibromethan in Dodecan

(d) D von Dibromethan in Squalan

(b) D von *trans*-1,2-Dibromcyclohexan in Dodecan

(e) D von *trans*-1,2-Dibromcyclohexan in Squalan

(c) D von 2,3-Dibrombutan in Dodecan

(f) D von 1,3-Dibrompropan in Squalan

Abbildung 7.2: Diffusionskoeffizient D der Bromalkane in Dodecan bzw. Squalan als Funktion des Massenbruchs c der ersten Komponente für Temperaturen zwischen 278.15 K und 333.15 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gl. (7.6).

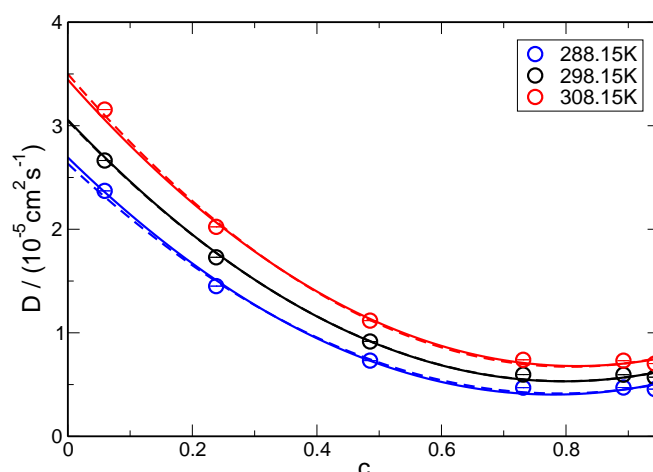


Abbildung 7.3: Diffusionskoeffizient D von 1,6-Dibromhexan in Hexan als Funktion des Massenbruchs c des 1,6-Dibromhexans für Temperaturen zwischen 288.15 K und 308.15 K. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gl. (7.6), die gestrichelten Linien sind Anpassungen nach Gl. (7.6) mit vorgegebenem $f = 1$.

Dieser Sachverhalt soll im Folgenden etwas genauer sowie für die Mischungen der Dibrom(cyclo)alkane in Dodecan bzw. Squalan untersucht werden. Dazu ist in Abb. 7.4 der Parameter f für alle behandelten Mischungen als Funktion des M_1/M_2 aufgetragen, wobei M_1 die Molmasse des jeweiligen Dibrom(cyclo)alkans M_1 und des verwendeten Lösungsmittels M_2 ist. Es ist die Tendenz zu erkennen, dass je schwerer das gelöste Teilchen im Vergleich zum Lösungsmittel ist, desto näher liegt der Wert für f bei eins. Während das Molmassenverhältnis der Mischungen mit Squalan, aufgrund dessen relativ hoher Molmasse, bei Werten um 0.50 (schwarze Kreise) und im Fall der Mischungen DBE/Dodecan bzw. DBB/Dodecan bei einem maximalen Wert von 1.27 (blaue Kreise) liegt, nimmt f maximal den Wert 0.89 an. Erst bei der Mischung DBCH/Dodecan mit $M_1/M_2 = 1.42$ wird f annähernd eins. Für die Mischung DBH/Hexan mit $M_1/M_2 = 2.83$ ergibt der Fit einen Wert $f > 1$ (roter Kreis). In diesem Fall kann wie oben beschrieben die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung angenommen und $f = 1$ (roter offener Kreis) gesetzt werden.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der Messungen von Diffusionskoeffizienten an Mischungen aus dibromierten (Cyclo)Alkanen in den Lösungsmitteln Hexan, Dodecan und Squalan vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass aus den temperatur- und konzentrationsabhängigen Daten durch Anpassen einer Gleichung, welche diese Abhängigkeit zu beschreiben versucht, der Tracer-Diffusionskoeffizient, d. h. bei unendlicher Verdünnung des jeweiligen dibromierten (Cyclo)Alkans, temperaturabhängig bestimmt werden kann. Diese Daten konnten von der Arbeitsgruppe Borovkov vom *Institute of*

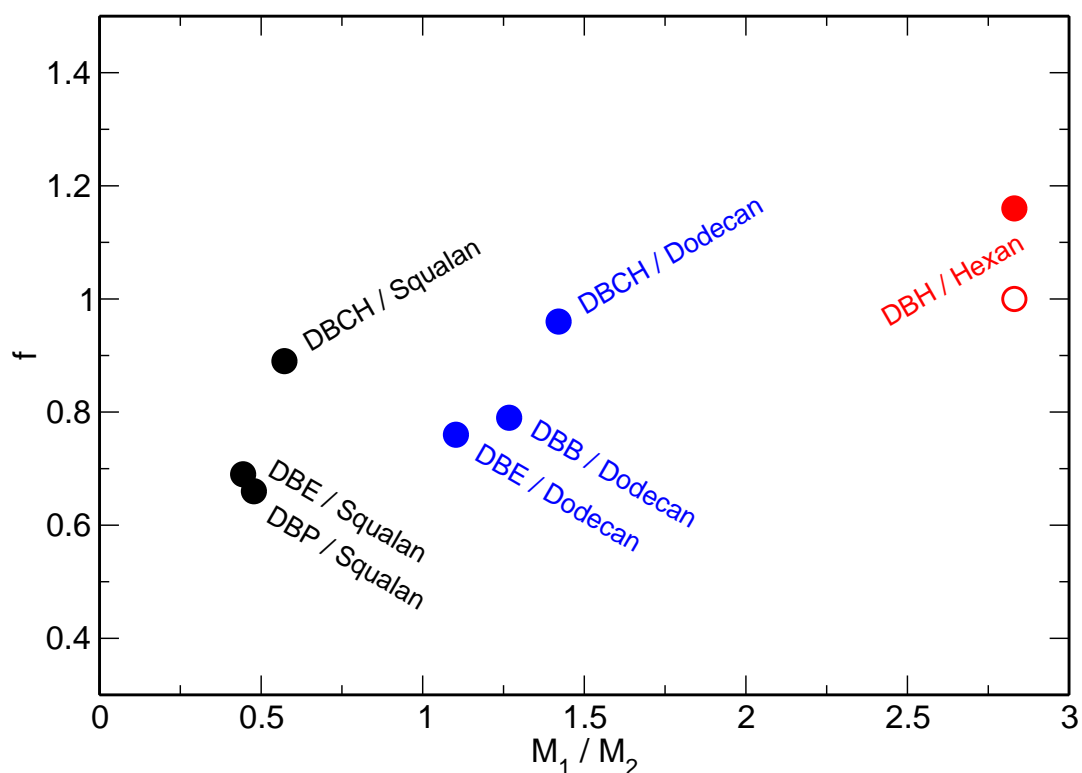


Abbildung 7.4: Exponent f als Funktion des Verhältnisses der Molarmassen des gelösten Teilchen M_1 und des Lösungsmittels M_2 . Die vollen Kreise entsprechen der Anpassung nach Gl. (7.6), der offene Kreis beschreibt den Fall der gültigen Stokes-Einstein-Beziehung für $f = 1$.

Chemical Kinetics and Combustion of SB RAS in Novosibirsk zur Bestimmung effektiver Reaktionsradien genutzt werden, um den Elektronentransfer von Radikalanionen zu Dibromalkanen in alkanischer Lösung zu untersuchen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Modelle zur Beschreibung des Soret-Effekts durch additive Beiträge von Eigenschaften der verwendeten Reinsubstanzen untersucht. Dazu werden für binäre Mischungen aus molekularen Flüssigkeiten die Transportkoeffizienten experimentell konzentrations- und temperaturabhängig bestimmt, wobei der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung des Soret-Koeffizienten S_T bei einer Temperatur von 25 °C liegt.

Das zur Bestimmung des Soret-Koeffizienten sowie des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten verwendete Messverfahren TDFRS basiert auf der forcierten Rayleigh-Streuung. Hierbei wird das Licht eines transienten holographischen Gitters mithilfe einer geringen Menge an Farbstoff in einer zunächst homogenen Flüssigkeitsmischung thermalisiert und somit ein Temperaturgitter in dieser erzeugt. Aufgrund der einsetzenden Thermodiffusion, welche die Kopplung eines Diffusionsstroms an einen Temperaturgradienten beschreibt, entmischt die Probe teilweise und ein Konzentrationsgitter baut sich auf. Dieser Entmischung wirkt die Diffusion entgegen, was schließlich zu einem stationären Zustand führt. Das Verhältnis aus Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizient wird als Soret-Koeffizient bezeichnet. Dieser stellt ein Maß für die maximale Entmischung der zunächst homogenen Probe beim Anlegen eines Temperaturgradienten dar, d. h. er gibt an, wie stark sich ein Konzentrationsgradient ausbilden kann. Die zeitliche Entwicklung des sich aufbauenden Brechungsindexgitters, welches sowohl durch das Temperatur- als auch das Konzentrationsgitter entsteht, wird durch die gebeugte Intensität eines Leselaserstrahls detektiert.

Zunächst wird gezeigt, dass der bislang nur empirisch beschriebene Isotopenbeitrag des Soret-Effekts nicht nur auf Isotopenmischungen oder Isotopensubstitutionen nicht-isotoper Mischungen beschränkt ist. Der thermodynamische Anteil des Isotopenbeitrags kann als Quanteneffekt betrachtet werden, der bei Raumtemperatur von Librations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle stammt und als signifikanter Beitrag des Soret-Koeffizienten in vielen molekularen Mischungen auftritt. Im Fall chemisch sehr ähnlicher Moleküle kann er sogar den dominanten oder sogar einzigen Beitrag zum Soret-Koeffizienten darstellen.

Zur Untersuchung des additiven Isotopenbeitrags wird zunächst eine, ursprünglich von Morozov entwickelte, mikroskopische Theorie im Rahmen des thermodynamischen Mechanismus vorgestellt, die erstmals eine Herleitung des bislang empirischen additiven Ansatzes erlaubt. Mithilfe dieser Theorie ist erstmals eine theoretische Bestimmung des Translationskoeffizienten a und des Librationskoeffizienten b möglich, welche in der Vergangenheit nur durch Anpassungen an die Messdaten systemspezifisch bestimmt werden

konnten. Es wird gezeigt, dass der Isotopenbeitrag auf die Translations- und Rotationsoszillationen der Moleküle in der Flüssigkeit zurückgeführt werden kann. Diese Oszillationen erzeugen einen Partialdruck in der Mischung, dessen Gradient proportional zum Isotopenbeitrag des Soret-Koeffizienten ist.

Zur experimentellen Bestätigung dieser Theorie werden zunächst der Translations- und Librationskoeffizient aus den Messungen an binären Mischungen der homologen Reihe der Halogenbenzole Fluor-, Chlor- und Brombenzol ineinander bestimmt. In Mischungen dieser chemisch sehr ähnlichen starren Moleküle, deren Masse und Trägheitsmomente schrittweise zunehmen, kann der Soret-Koeffizient beinahe ausschließlich durch den Isotopenbeitrag beschrieben und der chemische Beitrag als vernachlässigbar klein angesehen werden. Obwohl noch Differenzen zwischen theoretischem und experimentellem Wert für den Translationskoeffizienten auftreten, wird gezeigt, dass mithilfe der aus den Halogenbenzol-Mischungen bestimmten Koeffizienten der Isotopenbeitrag und der chemische Beitrag des Soret-Koeffizienten in weiteren Mischungen der Halogenbenzole separiert werden können. Hierzu wird der Soret-Koeffizient in binären Mischungen der Halogenbenzole in den Lösungsmitteln Benzol, Toluol und Cyclohexan gemessen und der Isotopenbeitrag berechnet. Der nach Abzug dieses Beitrags von den Messdaten resultierende chemische Beitrag ist in den Mischungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel nahezu ununterscheidbar und bestätigt somit die neu entwickelte Theorie. Auch auf die Messungen an Mischungen aus den drei Dichlorbenzolisomeren und Toluol bzw. Cyclohexan kann die Theorie erfolgreich angewendet werden. Des Weiteren liefert die Anwendung des Modells auf Literaturdaten von Tetrachloromethan in Benzol und Cyclohexan eine gute Übereinstimmung.

Im nächsten Schritt wird ein additives Modell für die Überführungswärmen untersucht, welche eine Beschreibung des thermodiffusiven Verhaltens äquimolarer Mischungen bei einer Temperatur von 25 °C anhand einer Eigenschaft der Reinkomponenten ermöglicht. Die Messungen der Soret-Koeffizienten der beiden Isomere *cis*- und *trans*-Decalin in acht verschiedenen Lösungsmitteln führen zur Erweiterung einer bereits existierenden Datenbasis aus acht verschiedenen Lösungsmitteln. Anhand der erweiterten Datenbasis von 41 aus 45 möglichen äquimolaren Mischungen zehn verschiedener organischer Lösungsmittel erfolgt die weitere Untersuchung additiver Eigenschaften. Von der Additivität des Isotopenbeitrags inspiriert wurde bereits von Wittko [31] ein additives Modell für den Soret-Koeffizienten vorgeschlagen. Es wird gezeigt, dass dieses Modell insbesondere bei der Betrachtung polarer Substanzen, wie z.B. Aceton an seine Grenzen stößt und eine eindeutige Zuordnung einer komponentenspezifischen *Soret-Zahl* nicht möglich ist. Zur allgemeinen Beschreibung ist daher die Nicht-Idealität der Mischungen über einen thermodynamischen Faktor zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung des für jede Mischung benötigten thermodynamischen Faktors ist die Kenntnis des konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten notwendig. Dieser wird mithilfe der Gruppenbeitragsmethode *modified UNIFAC (Dortmund)* bestimmt. Es wird gezeigt, dass mithilfe der thermodynamischen Faktoren die *relativen molaren reduzierten Überführungswärmen* der binären Mischungen berechnet werden können. Durch ein Ausgleichsverfahren, welches Fehler gleichmäßig auf die Lösungswerte des überbestimmten Gleichungssystems aus den 41 Gleichungen für zehn Variablen verteilt, wird gezeigt,

dass erstaunlicherweise jeder Substanz eine *absolute molare reduzierte Überföhrungswärme* zugewiesen werden kann, wobei der Nullpunkt frei wählbar ist. Darauf basierend können die Substanzen nach ihrer Thermophobizität angeordnet werden, ähnlich dem Standard-Elektrodenpotential. Die Differenz der Thermophobizität zweier Substanzen bestimmt somit das thermodiffusive Verhalten in einer binären Mischung, d. h. in einer äquimolaren binären Flüssigkeitsmischung konkurrieren in Anwesenheit eines Temperaturgradienten die beiden Komponenten miteinander und die Substanz mit der größeren Thermophobizität reichert sich im Kalten an.

In einem weiteren Kapitel wird die Bestimmung von Tracer-Diffusionskoeffizienten von zweifach bromierten Alkanen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität behandelt, da diese zur Untersuchung des Elektronentransfers von aromatischen Radikalanionen zu Dibromalkanen in alkanischer Lösung benötigt werden. Hierzu wird der Diffusionskoeffizient von Mischungen verschiedener Dibromalkane in den Lösungsmitteln Hexan, Dodecan bzw. Squalan sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig bestimmt (TDFRS). Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur werden die Messdaten nach $\lim_{c \rightarrow 0} D(T)$ extrapoliert. Hierzu wird die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit mit einer physikalisch motivierten Modellfunktion gefittet, wobei die Konzentrationsabhängigkeit durch ein Polynom, welches der Virialentwicklung des Diffusionskoeffizienten entspricht, beschrieben wird. Da zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit die temperaturabhängige Viskosität des Lösungsmittels benötigt wird, wurde diese mithilfe eines Kugelfallviskosimeters gemessen. Für die linearen Alkane wird zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit eine Arrhenius-typische Aktivierung angenommen, während im Fall des Glasbildners Squalan die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung benutzt wird. Es wird gezeigt, dass mithilfe dieser Beschreibungen der Viskosität durch Anpassen der beschriebenen Modellfunktion an die gemessenen Diffusionskoeffizienten der temperaturabhängige Tracer-Diffusionskoeffizient gewonnen werden kann.

Ausblick

Mit Sicherheit ist noch viel Forschung notwendig, um zu einer vollständigen mikroskopischen Beschreibung der Thermodiffusion zu gelangen. Auch die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle können nicht alle Fragen abschließend beantworten und sollten als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen. Im Fall des behandelten Isotopenbeitrags des Soret-Koeffizienten ergibt sich aus theoretischer Sicht die Frage nach dem zunächst vernachlässigten kinetischen Mechanismus. Möglicherweise trägt dieser zur Klärung der noch vorhandenen Abweichung im Translationskoeffizienten zwischen Theorie und Experiment bei. Aus experimenteller Sicht wäre sicher eine bessere Datenbasis der physikalischen Eigenschaften wünschenswert, welche eine genauere Berechnung des Pseudo-Grüneisen-Parameters erlauben würde. Eine weitere offene Frage betrifft den Einfluss des Dipolmoments auf den Soret-Koeffizienten, wie er im Fall der Mischungen der Dichlorbenzole in verschiedenen Lösungsmitteln angedeutet wurde. Hierzu bieten sich weitere Untersuchungen von Mischungen polarer mehrfach halogener Benzole

oder Cyclohexane in verschiedenen Lösungsmitteln an.

Auch die weitere Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten Thermophobizität von Flüssigkeiten, welche über die absoluten molaren reduzierten Überführungswärmen beschrieben wird, könnte zum tieferen Verständnis der Thermodiffusion beitragen. Für äquimolare Mischungen existiert nun ein additives Modell, mit dem das thermodiffusive Verhalten gut beschrieben werden kann. Weitere Messungen an binären Mischungen könnten die „weißen Felder“ der eingeführten Matrix auffüllen und so zu einer genaueren Bestimmung der Thermophobizitäten beitragen. Des Weiteren kann diese Matrix beliebig um zusätzliche Substanzen ergänzt werden. Aufgrund einer erweiterten Datenbasis ist es vielleicht möglich die noch offene Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Thermophobizität zu klären. Auch die Temperaturabhängigkeit der Thermophobizität sowie die vollständige Vereinbarkeit des additiven Modells mit dem Isotopeneffekt des Cyclohexans bieten sich zur weiteren Untersuchung an.

9 Summary

In this work additive models based on pure-component properties are investigated to describe the Soret effect. For this purpose the Soret coefficient S_T , the mutual diffusion coefficient D and the thermal diffusion coefficient D_T have been measured for binary mixtures at different temperatures and concentrations. The main focus of this work is on the Soret coefficient at a temperature of 25 °C.

The experimental technique TDFRS used for the determination of the Soret coefficient, the mutual diffusion coefficient and the thermal diffusion coefficient is based on the method of forced Rayleigh scattering. The light of an holographic grating is absorbed by a small amount of dye in an homogeneous sample and leads to a temperature grating. Due to thermal diffusion, which describes the coupling between the mutual diffusion flux and a temperature gradient, the sample partially decomposes and a concentration gradient builds up. The mutual diffusion counteracts the demixing until eventually a steady-state is reached. The Soret coefficient, which is defined as the ratio of thermal diffusion and mutual diffusion coefficient, is a measure for the maximal demixing of an homogeneous sample in response to a temperature gradient. The temporal development of the refractive index grating is probed by the diffracted intensity of a read-out laser beam.

In a first step it is shown that the established isotopic contribution of the Soret effect is not limited to true isotopic substitutions. The thermodynamic part of the isotopic contribution of binary mixtures is a quantum effect originating at room temperatures from vibrational and librational motions of the molecules. Remarkably, it can be the dominating effect in mixtures of chemically similar molecules.

A microscopic statistical theory for the thermodynamic part, primarily developed by Morozov, is investigated, which, for the first time, gives a derivation of the previously empirical description of the isotopic contribution. This theory allows for a theoretical determination of the translational and vibrational coefficients a and b . In the past the coefficients were independently determined for each system. The isotopic contribution can be explained by translational and vibrational oscillations of the molecules in the liquid phase. These oscillations produce an additional partial pressure in the mixtures. The gradient of the partial pressure is proportional to the isotopic contribution.

The homologous series of the halobenzenes fluoro-, chloro-, and bromobenzene are suitable molecules to test the proposed theory experimentally. These rigid molecules are chemically similar with a gradual increase of molecular mass and moment of inertia. By measurements of the three binary mixtures of the halogenated benzenes, the coefficients a and b are calculated. While the value of the librational coefficient perfectly agrees with the theoretical prediction, the experimental value of the translational coefficient is too large. Nevertheless, the experimental values allow the separation of the isotopic and the

chemical contribution of the Soret effect in mixtures of the halobenzenes in different solvents. The subtraction of the calculated isotopic contributions from the measured Soret coefficients in mixtures of halobenzenes and the solvents benzene, toluene, and cyclohexane, using the same coefficients as before, yields almost identical chemical contributions. Further investigations of mixtures composed of isomeres of dichlorobenzene in toluene and cyclohexane confirm the microscopic theory. Besides the mentioned systems the concept can also be applied to literature data for tetrachloromethane in benzene and cyclohexane.

In the following chapter an additive rule for the heats of transport is investigated, which allows for the description of thermal diffusive behaviour of equimolar mixtures at 25 °C on the basis of a property of the pure substances. Measurements of the Soret coefficient for mixtures of the isomeres *cis*- and *trans*-decalin and eight solvents yield to an extension of an existing data base. So, combined with existing data, the Soret coefficients of 41 out of 45 possible equimolar mixtures of ten different organic solvents are investigated at temperature of 25 °C. Inspired by the isotopic contribution a simple additive model for the Soret coefficient was suggested (Wittko [31]). But especially in case of polar substances, like acetone, the model does not work well and a unique assignment of single-component Soret numbers is not possible. Therefore it is necessary to consider the non-ideality of mixtures via a thermodynamic factor.

The mentioned thermodynamic factor for each mixture is calculated from the concentration-dependent activity coefficient, which is determined by means of the group contribution method *modified UNIFAC (Dortmund)*. Since the Soret coefficient is related to the heats of transport by this thermodynamic factor, the *molar reduced heats of transport* for all mixtures are calculated. A minimization of error sums of squares of the highly overdetermined system of linear equations reveals that the *absolute molar reduced heats of transport* can, except for an undetermined offset, uniquely be assigned to the pure components. Based on their heats of transport, the substances can be arranged according to their thermophobicity, similar to the standard electrode potential. The thermal diffusion behaviour of substances in a binary mixture is determined by the difference of their thermophobicities. In the present of a temperature gradient the substances of a mixture compete against each other and the substance with the higher thermophobicity migrates to the cold side.

The content of the last chapter is the determination of limiting tracer diffusion coefficients of double brominated alkane molecules, which are required for investigation of electron transfer from aromatic radical anions to dibromoalkanes in alkane solutions. For this purpose the mutual diffusion coefficient of mixtures of the bromoalkanes and the solvents hexane, dodecane and squalane are measured both temperature- and concentration-dependent by means of TDFRS. To determine the diffusion coefficient at infinite dilution as a function of temperature, it is necessary to extrapolate the measured data to zero concentration. Therefore the complete concentration and temperature dependence of diffusion coefficient is fitted with a physically motivated model function, at which the concentration dependence is described by a polynomial corresponding to a virial expansion of the diffusion coefficient. To describe the temperature dependence the knowledge of the temperature dependence of the solvent viscosity is required. Hence

the temperature-dependent viscosities of the solvents are measured by means of a falling ball viscosimeter. For hexane and dodecane an Arrhenius-type thermal activation is assumed, whereas in case of squalane, a glass-forming liquid, the Vogel-Fulcher-Tammann equation is used. Knowing the temperature dependence of the viscosity, the measured diffusion coefficients are fitted with an equation, which is considering both temperature- and concentration-dependence to obtain the limiting tracer diffusion coefficient at zero concentration.

A Zur Auswertung

A.1 Bestimmung der angegebenen Fehler

Die Fehler des Diffusionskoeffizienten D , Soret-Koeffizienten S_T , Thermodiffusionskoeffizienten D_T und der thermischen Diffusivität D_{th} wurden mithilfe elementarer Fehlerrechnung ihrer Bestimmungsgleichungen (Gl. (3.13), (3.17), (2.17) und (3.10)) bestimmt:

$$\sigma_D^2 = D^2 \left[\left(\frac{2\sigma_d}{d} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_\tau}{\tau} \right)^2 \right] \quad (\text{A.1})$$

$$\sigma_{S_T}^2 = S_T^2 \left[\left(\frac{\sigma_A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\partial n / \partial T}}{\partial n / \partial T} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\partial n / \partial c}}{\partial n / \partial c} \right)^2 + \left(\frac{(1-2c)\sigma_c}{(1-c)c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_{D_T}^2 = D_T^2 \left[\left(\frac{\sigma_{S_T}}{S_T} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_D}{D} \right)^2 \right] \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{D_{th}}^2 = D_{th}^2 \left[\left(\frac{2\sigma_d}{d} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\tau_{th}}}{\tau_{th}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

Zur Bestimmung der Amplitude A und deren Fehler wurde jede TDFRS-Messung für jede Mischung bei mindestens fünf Laserleistungen durchgeführt. Da sich keine signifikante Abhängigkeit der Parameter τ , τ_{th} und A von der eingestellten Laserleistung feststellen ließ, wurden die Ergebnisse dieser Parameter über die verschiedenen Laserleistungen gemittelt und jeweils ein statistischer Fehler σ_τ , $\sigma_{\tau_{th}}$ und σ_A ermittelt. Durch mehrfaches Messen der Gitterperiode vor und nach dem TDFRS-Experiment und anschließende Mittelung wurde der Parameter d und dessen Fehler σ_d ermittelt.

Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ wurde durch die Ableitung der konzentrationsabhängig gemessenen Brechungsindizes erhalten. Mithilfe einer Monte-Carlo-Simulation, deren Details in Ref. [17] nachgeschlagen werden können, wurde der Fehler $\sigma_{\partial n / \partial c}$ bestimmt.

Der Kontrastfaktor $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ wurde durch die Mittelung aus meist drei interferometrischen Messungen für mindestens jeweils einen Heiz- und einen Kühlzyklus bestimmt. Auch hier wurde der Mittelwert und dessen Fehler statistisch bestimmt. Zur Herstellung der gewünschten Konzentration wurde zunächst die erste Komponente mit der Masse m_1 eingewogen und dann mit der zweiten Komponente auf die benötigte Gesamtmasse m_{ges} aufgefüllt. Die Genauigkeit der Waage ist mit $\sigma_m = 1$ mg angegeben. Der Fehler der Konzentration kann somit berechnet werden über:

$$\sigma_c = \left[\left(\frac{m_1}{m_{ges}^2} \right)^2 + \left(\frac{1}{m_{ges}} \right)^2 \right]^{0.5} \sigma_m \quad (\text{A.5})$$

A.2 Verwendete Programme

In diesem Abschnitt werden kurz einige wichtige Programme beschrieben, welche zur Berechnung der in dieser Arbeit verwendeten Größen benutzt wurden. Die Programme sind in `/home/btp878/Programme_DA` abgelegt.

Bestimmung der Trägheitsmomente der Moleküle

Die in der Arbeit verwendeten Trägheitsmomente wurden mit dem von Wittko geschriebenen Programm *calc_I.pl* bestimmt, welches in Ref. [31] beschrieben wird. Da dieses jedoch nur eine begrenzte Anzahl an Atomsorten beinhaltete, wurde das Programm auf die Version *calc_I_sh.pl* erweitert. Um den Trägheitstensor berechnen zu können, benötigt man die relativen Positionen der einzelnen Atome im jeweiligen Molekül. Diese wurden zum Teil dem NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov>) entnommen. Zum anderen konnten die Koordinaten aus dem kommerziellen Programm *ChemOffice Ultra* von *CambridgeSoft* verwendet werden. Die Koordinaten beschreiben dabei die Molekülgeometrie, welche die im Vakuum energetisch günstigste Konformation beschreibt. Das Programm berechnet den Schwerpunkt des Moleküls und dann den Trägheitstensor bzgl. orthogonaler Achsen durch den Schwerpunkt. Die anschließende Diagonalisierung liefert dann die verwendeten Trägheitsmomente. Dem Programm muss eine Datei übergeben werden, in dessen ersten Spalte die Atomnummer und in der zweiten das Element, welches dem Programm bekannt sein muss, steht. Dann folgen drei Spalten, in denen die x-, y- und z-Koordinate des Atoms stehen.

Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten wurden mithilfe der Gruppenbeitragsmethode modified UNIFAC(Dortmund) berechnet. Mithilfe des Excel-files *mod_unifac_K1_K2.xls*, welches der Arbeitsgruppe freundlicherweise von Frau Dr. F. Rüther vom Lehrstuhl für Thermodynamik der TU Dortmund zur Verfügung gestellt wurde, ist es möglich unter Verwendung der entsprechenden Parameter die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Die Moleküle zunächst müssen in einzelne Gruppen zerlegt werden. Eine Liste der möglichen Gruppen ist in Ref. [140] zu finden. Alle benötigten Parameter können entweder der Datei *parameter_unifac.xls* oder der Literatur, z. B. [140, 141] entnommen werden. Eine kurze Anleitung ist in der Datei *Beispiel_unifac.pdf* zu finden.

B Tabellen der gemessenen Werte

B.1 Brechungsindizes

Die folgenden Brechungsindizes sind für die Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ und der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ angegeben. c ist der Massen- und x der Molenbruch der ersten Komponente.

Angaben zur jeweiligen Messmethode sowie Fehlerbetrachtung sind am Ende dieses Abschnittes nach den Tabellen in den Fußnoten zu finden.

Brombenzol/Toluol^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491434
0.1500	0.0938	1.497268
0.2498	0.1634	1.501686
0.3630	0.2506	1.507212
0.4978	0.3677	1.514615
0.6291	0.4988	1.522829
0.8348	0.7478	1.538272
1.0000	1.0000	1.553724

Brombenzol/Benzol^a:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.495099
0.3360	0.2011	1.508636
0.6663	0.4983	1.526959
0.6670	0.4991	1.527044
0.8551	0.7459	1.540841
1.0000	1.0000	1.553724

Chlorbenzol/Benzol^a:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.495099
0.2543	0.1913	1.500092
0.5841	0.4935	1.507578
0.5886	0.4982	1.507688
0.7662	0.6956	1.512212
0.8079	0.7448	1.513374
1.0000	1.0000	1.518936

Brombenzol/Cyclohexan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.42161
0.3212	0.2023	1.44768
0.4484	0.3035	1.46009
0.6609	0.5109	1.49440
0.7405	0.6047	1.50060
0.8778	0.7939	1.52591
1.0000	1.0000	1.55291

Chlorbenzol/Brombenzol^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.55291
0.1521	0.2002	1.54641
0.2811	0.3529	1.54091
0.4193	0.5018	1.53591
0.5687	0.6478	1.53071
0.7413	0.7999	1.52541
1.0000	1.0000	1.51791

Chlorbenzol/Cyclohexan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.42161
0.2561	0.2048	1.43913
0.5697	0.4975	1.46739
0.6953	0.6304	1.48040
0.8410	0.7982	1.49720
1.0000	1.0000	1.51791

Chlorbenzol/Toluol^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491434
0.1504	0.1265	1.494832
0.2907	0.2512	1.498267
0.5513	0.5014	1.505124
0.6683	0.6226	1.508482
0.7778	0.7413	1.511754
0.8972	0.8772	1.515447
1.0000	1.0000	1.518774

Fluorbenzol/Benzol^a:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.495099
0.2019	0.1705	1.488622
0.5498	0.4982	1.476861
0.8254	0.7935	1.467097
1.0000	1.0000	1.460643

Fluorbenzol/Brombenzol^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.55321
0.1316	0.1984	1.53641
0.1997	0.2896	1.52841
0.2894	0.3996	1.51841
0.3997	0.5210	1.50740
0.4631	0.5849	1.50140
0.4996	0.6200	1.49840
0.6001	0.7103	1.48940
0.6819	0.7779	1.48240
0.7992	0.8667	1.47339
1.0000	1.0000	1.45939

Fluorbenzol/Chlorbenzol^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.51791
0.1763	0.2005	1.50760
0.4590	0.4984	1.49040
0.7719	0.7986	1.47239
1.0000	1.0000	1.45939

Fluorbenzol/Cyclohexan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.42161
0.2205	0.1986	1.42637
0.3299	0.3013	1.42937
0.5348	0.5017	1.43637
0.6362	0.6050	1.44063
0.8194	0.7989	1.44988
0.9076	0.8959	1.45438
1.0000	1.0000	1.45989

Fluorbenzol/Toluol^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491292
0.1281	0.1235	1.487704
0.2578	0.2498	1.484199
0.3846	0.3747	1.480468
0.5104	0.4999	1.476617
0.6326	0.6227	1.472832
0.7546	0.7467	1.468892
1.0000	1.0000	1.460497

o-Dichlorbenzol/Cyclohexan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.42187
0.1642	0.1011	1.43437
0.3074	0.2026	1.44738
0.4799	0.3456	1.46589
0.6340	0.4979	1.48540
0.7652	0.6511	1.50440
0.8792	0.8065	1.52291
1.0000	1.0000	1.54541

o-Dichlorbenzol/Toluol^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491301
0.0996	0.0648	1.495220
0.1181	0.0774	1.496146
0.1998	0.1353	1.499674
0.2843	0.1993	1.503279
0.3980	0.2929	1.508712
0.5093	0.3942	1.514324
0.5989	0.4835	1.519247
0.7039	0.5984	1.525439
0.7974	0.7116	1.531310
0.8623	0.7969	1.535874
0.9016	0.8517	1.538444
1.0000	1.0000	1.546123

m-Dichlorbenzol/o-Dichlorbenzol^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.546123
0.2502	0.2502	1.544892
0.5000	0.5000	1.543605
0.7472	0.7472	1.542294
1.0000	1.0000	1.540883

m-Dichlorbenzol/Toluol^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491463
0.0999	0.0650	1.494811
0.1002	0.0652	1.495003
0.2000	0.1355	1.498779
0.2024	0.1372	1.498751
0.3471	0.2499	1.504756
0.3993	0.2941	1.506890
0.4976	0.3830	1.511609
0.5033	0.3884	1.511765
0.5941	0.4784	1.516188
0.6091	0.4941	1.517151
0.8003	0.7152	1.527670
0.8224	0.7437	1.529213
0.9002	0.8497	1.534130
1.0000	1.0000	1.540787

m-Dichlorbenzol/Cyclohexan^a:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.422508
0.4878	0.3529	1.465058
0.6364	0.5006	1.482806
0.7641	0.6496	1.500595
0.9359	0.8932	1.529274
1.0000	1.0000	1.540820

p-Dichlorbenzol/Cyclohexan^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.422514
0.0761	0.0450	1.427961
0.1014	0.0607	1.429800
0.1624	0.0999	1.434669
0.2236	0.1415	1.439831
0.2664	0.1721	1.443449
0.2962	0.1942	1.446066
0.3742	0.2550	1.455565
0.3985	0.2750	1.455848
0.4123	0.2866	1.457318
0.4991	0.3633	1.468883

p-Dichlorbenzol/Toluol^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.491464
0.0748	0.0482	1.494168
0.0880	0.0570	1.494534
0.1511	0.1004	1.497014
0.2040	0.1384	1.498967
0.2209	0.1509	1.499821
0.2896	0.2035	1.502627
0.3430	0.2466	1.504953
0.3620	0.2624	1.505703
0.4453	0.3348	1.509464
0.4528	0.3416	1.509862
0.5391	0.4230	1.514002

Aceton/*cis*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477192
0.1228	0.2499	1.459128
0.2947	0.4986	1.435773
0.5568	0.7494	1.402753
1.0000	1.0000	1.355189

Aceton/*trans*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465947
0.1224	0.2492	1.449576
0.2955	0.4996	1.428347
0.5534	0.7468	1.399171
1.0000	1.0000	1.355188

Cyclohexan/*cis*-Decalin^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.47689
0.0640	0.1009	1.47339
0.1344	0.2032	1.46939
0.2466	0.3497	1.46489
0.3767	0.4982	1.45689
0.5290	0.6485	1.44738
0.6898	0.7851	1.44038
1.0000	1.0000	1.42161

Cyclohexan/*trans*-Decalin^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.46539
0.1308	0.1982	1.45939
0.2542	0.359	1.45338
0.3793	0.5009	1.44938
0.5097	0.6307	1.44338
0.7136	0.8036	1.43437
1.0000	1.0000	1.42161

Cyclohexan-d₁₂/*cis*-Decalin^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.47689
0.0707	0.0986	1.47289
0.1577	0.2120	1.46809
0.2321	0.3027	1.46459
0.3152	0.2980	1.45919
0.4123	0.5020	1.45438
0.5166	0.6056	1.44738
0.6207	0.7016	1.44138
0.7364	0.8005	1.43437
1.0000	1.0000	1.41711

Cyclohexan-d₁₂/*trans*-Decalin^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.46539
0.1479	0.1996	1.45839
0.2793	0.3577	1.45258
0.7301	0.7954	1.43137
1.0000	1.0000	1.41711

***cis*-Decalin/*trans*-Decalin^c:**

c	x	n
0.0000	0.0000	1.46539
0.0998	0.0998	1.46639
0.1997	0.1997	1.46739
0.2002	0.2002	1.46739
0.3185	0.3185	1.46889
0.4998	0.4998	1.47119
0.4998	0.4998	1.47089
0.6520	0.6520	1.47289
0.6540	0.6540	1.47289
0.6693	0.6693	1.47289
0.8020	0.8020	1.47439
0.8053	0.8053	1.47439
0.9024	0.9024	1.47539
1.0000	1.0000	1.47689

Dodecan/*cis*-Decalin^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477119
0.2905	0.2495	1.457520
0.5519	0.5000	1.441898
0.7843	0.7469	1.429279
1.0000	1.0000	1.418437

Dodecan/*trans*-Decalin^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465819
0.2927	0.2514	1.450547
0.5527	0.5008	1.438029
0.7865	0.7494	1.427525
1.0000	1.0000	1.418437

Hexan/*cis*-Decalin^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477119
0.1724	0.2505	1.455922
0.3829	0.4988	1.432049
0.6515	0.7499	1.403477
1.0000	1.0000	1.370998

Hexan/*trans*-Decalin^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465819
0.1727	0.2508	1.447326
0.3830	0.4990	1.426194
0.6404	0.7490	1.401063
1.0000	1.0000	1.370998

Isobutylbenzol/*cis*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477192
0.2448	0.2503	1.477819
0.4923	0.4997	1.478927
0.7417	0.7473	1.480145
1.0000	1.0000	1.481748

Isobutylbenzol/*trans*-Decalin^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465819
0.2441	0.2496	1.469346
0.4941	0.5015	1.473199
0.7441	0.7497	1.477276
1.0000	1.0000	1.481673

Tetralin/*cis*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477192
0.2433	0.2516	1.490218
0.3828	0.3934	1.498023
0.4909	0.5021	1.504312
0.7422	0.7570	1.519647
1.0000	1.0000	1.536457

Tetralin/*trans*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465947
0.2410	0.2493	1.481250
0.4882	0.4994	1.497400
0.7416	0.7501	1.516467
1.0000	1.0000	1.536457

Toluol/*cis*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.477192
0.1825	0.2509	1.478794
0.3997	0.4998	1.481288
0.6666	0.7500	1.485274
1.0000	1.0000	1.491464

Toluol/*trans*-Decalin^b:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.465947
0.1814	0.2496	1.469366
0.3990	0.4990	1.474290
0.6644	0.7482	1.481277
1.0000	1.0000	1.491464

1,2-Dibromethan/Dodecan^{a1}:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.418464
0.0500	0.0455	1.420157
0.1001	0.0916	1.421815
0.2046	0.1891	1.426052
0.3051	0.2847	1.431065
0.5249	0.5005	1.445910
0.6499	0.6273	1.458685
0.7672	0.7493	1.474635
0.8031	0.7872	1.481147
0.9079	0.8994	1.503816
1.0000	1.0000	1.532987

2,3-Dibrombutan/Dodecan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.41736
0.0998	0.0804	1.42086
0.2087	0.1722	1.42537
0.5035	0.4445	1.44188
1.0000	1.0000	1.50891

***trans*-1,2-Dibromcyclohexan/Dodecan^c:**

c	x	n
0.0000	0.0000	1.41736
0.0999	0.0725	1.42287
0.2041	0.1529	1.42987
0.5881	0.5012	1.46539
0.7649	0.6961	1.49165
1.0000	1.0000	1.54791

1,2-Dibromethan/Squalan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.44838
0.0998	0.1997	1.45038
0.1995	0.3594	1.45338
0.2994	0.4903	1.45714
1.0000	1.0000	1.53191

1,3-Dibrompropan/Squalan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.44838
0.10263	0.1932	1.45038
0.19855	0.3416	1.45338
0.29939	0.4723	1.45689
1.0000	1.0000	1.51741

***trans*-1,2-Dibromcyclohexan/Squalan^c:**

c	x	n
0.0000	0.0000	1.44838
0.0998	0.1624	1.45238
0.1999	0.3040	1.45789
0.2981	0.4260	1.46339
1.0000	1.0000	1.54791

1,6-Dibromhexan/Hexan^c:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.37083
0.0592	0.0217	1.37513
0.1557	0.0612	1.38084
0.2383	0.0995	1.38809
0.3777	0.1766	1.39935
0.4854	0.2499	1.41016
0.5956	0.3421	1.42437
0.7312	0.4899	1.44838
0.8068	0.5960	1.45909
0.8922	0.7452	1.47890
0.9426	0.8530	1.48940
1.0000	1.0000	1.50260

PS21200/Brombenzol^a:

c	x	n
0.0000	0.0000	1.553724
0.0498	0.0004	1.557032
0.0983	0.0004	1.559925

Die oben angegebenen Brechungsindizes wurden wie folgt gemessen:

^a Messtemperatur $T = 25\text{ °C}$ Abbemat (*Anton Paar*)

^b Messtemperatur $T = 20\text{ °C}$ Abbemat (*Anton Paar*) und Umrechnung auf 25 °C über $(\partial n / \partial T)_{p,c}$

^c Messtemperatur $T = 25\text{ °C}$ mit Abbe-Refraktometer (*ATG*, Typ B)

¹ Messtemperatur $T = 25\text{ °C}$, Werte mussten wegen falscher Kalibrierung um 4.88×10^{-4} nach unten korrigiert werden.

Der Fehler für den Brechungsindex wird für die Messungen mit dem Abbe-Refraktometer^c mit ± 0.0005 und mit dem Abbemat^{ab} mit ± 0.0001 angegeben. Im Fall der korrigierten Werte¹ kann er mit ± 0.0002 angenommen werden.

B.2 Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)$

Reinsubstanzen:

Substanz	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
Aceton	7.0 – 48.0	$(-5.182 \pm 0.006) + (-0.0083 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Brombenzol	9.0 – 44.0	$(-5.351 \pm 0.004) + (-0.0001 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Chlorbenzol	12.0 – 38.0	$(-5.359 \pm 0.005) + (-0.0012 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Cyclohexan	8.5 – 57.5	$(-5.352 \pm 0.005) + (-0.0060 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Cyclohexan-d ₁₂	8.0 – 56.0	$(-5.349 \pm 0.001) + (-0.0061 \pm 0.0000) \times T/^{\circ}\text{C}$
<i>cis</i> -Decalin	8.5 – 56.0	$(-4.379 \pm 0.002) + (+0.0005 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
<i>trans</i> -Decalin	8.5 – 56.0	$(-4.282 \pm 0.002) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
m-Dichlorbenzol	12.0 – 38.0	$(-4.935 \pm 0.003) + (-0.0005 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
o-Dichlorbenzol	12.0 – 38.0	$(-4.873 \pm 0.004) + (-0.0001 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Dodecan	13.0 – 47.0	$(-4.315 \pm 0.008) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Fluorbenzol	9.0 – 42.0	$(-5.584 \pm 0.002) + (-0.0046 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Hexan	13.0 – 47.0	$(-5.215 \pm 0.003) + (-0.0091 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Isobutylbenzol	12.0 – 46.0	$(-4.886 \pm 0.001) + (-0.0006 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Tetralin	14.0 – 57.0	$(-4.681 \pm 0.002) + (+0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
Toluol	7.0 – 48.0	$(-5.611 \pm 0.005) + (-0.0024 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
1,2-Dibromethan	3.0 – 62.0	$(-5.693 \pm 0.001) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
1,3-Dibrompropan	3.00 – 62.00	$(-5.042 \pm 0.001) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
1,6-Dibromhexan	13.0 – 47.0	$(-4.398 \pm 0.002) + (+0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
2,3-dibrombutan	5.00 – 53.00	$(-5.182 \pm 0.009) + (+0.0014 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
<i>trans</i> -1,2-Dibromcyclohexan	3.00 – 62.00	$(-4.777 \pm 0.000) + (+0.0026 \pm 0.0000) \times T/^{\circ}\text{C}$

Brombenzol/Benzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.3360	0.2011	23.0 – 27.0	$(-6.226 \pm 0.010) + (+0.0020 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6663	0.4983	23.0 – 27.0	$(-5.737 \pm 0.033) + (-0.0033 \pm 0.0015) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6670	0.4991	23.0 – 27.0	$(-5.789 \pm 0.015) + (-0.0010 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8551	0.7459	23.0 – 27.0	$(-5.606 \pm 0.030) + (+0.0014 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$

Brombenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.3212	0.2023	9.0 – 42.0	$(-5.345 \pm 0.013) + (-0.0048 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4484	0.3035	9.0 – 42.0	$(-5.376 \pm 0.007) + (-0.0027 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6609	0.5109	9.0 – 42.0	$(-5.367 \pm 0.008) + (-0.0024 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7405	0.6047	9.0 – 42.0	$(-5.372 \pm 0.011) + (-0.0011 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8778	0.7939	9.5 – 42.0	$(-5.361 \pm 0.006) + (-0.0002 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

Brombenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.3630	0.2506	12.0 – 48.0	$(-5.539 \pm 0.006) + (-0.0019 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6291	0.4988	12.0 – 48.0	$(-5.478 \pm 0.006) + (-0.0010 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8348	0.7478	12.0 – 48.0	$(-5.402 \pm 0.001) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Chlorbenzol/Benzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2543	0.1913	23.0 – 27.0	$(-6.158 \pm 0.020) + (-0.0020 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5841	0.4935	23.0 – 27.0	$(-5.917 \pm 0.004) + (+0.0027 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5886	0.4982	23.0 – 27.0	$(-5.796 \pm 0.014) + (-0.0019 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7662	0.6956	23.0 – 27.0	$(-5.636 \pm 0.026) + (-0.0002 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8079	0.7448	23.0 – 27.0	$(-5.553 \pm 0.018) + (-0.0023 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$

Chlorbenzol/Brombenzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1521	0.2002	12.0 – 38.0	$(-5.357 \pm 0.006) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2811	0.3529	12.0 – 38.0	$(-5.360 \pm 0.002) + (-0.0005 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4193	0.5018	12.0 – 38.0	$(-5.349 \pm 0.008) + (-0.0010 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5687	0.6478	12.0 – 38.0	$(-5.357 \pm 0.010) + (-0.0008 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7413	0.7999	12.0 – 38.0	$(-5.360 \pm 0.005) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Chlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2561	0.2048	12.0 – 38.0	$(-5.398 \pm 0.004) + (-0.0040 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5697	0.4975	12.0 – 38.0	$(-5.413 \pm 0.007) + (-0.0019 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6953	0.6304	12.0 – 38.0	$(-5.394 \pm 0.007) + (-0.0020 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8410	0.7982	12.0 – 38.0	$(-5.380 \pm 0.006) + (-0.0016 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Chlorbenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.29067	0.2512	12.0 – 48.0	$(-5.543 \pm 0.007) + (-0.0022 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.55128	0.5014	12.0 – 48.0	$(-5.461 \pm 0.010) + (-0.0019 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.77784	0.7413	12.0 – 48.0	$(-5.419 \pm 0.009) + (-0.0015 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$

Fluorbenzol/Benzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1705	0.2019	23.0 – 27.0	$(-6.270 \pm 0.022) + (-0.0023 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4982	0.5498	23.0 – 27.0	$(-5.957 \pm 0.040) + (-0.0041 \pm 0.0015) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7935	0.8254	23.0 – 27.0	$(-5.702 \pm 0.054) + (-0.0058 \pm 0.0023) \times T/^{\circ}\text{C}$

Fluorbenzol/Brombenzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1316	0.1984	12.0 – 38.0	$(-5.394 \pm 0.009) + (-0.0009 \pm 0.0004) \times T / ^\circ C$
0.2894	0.3996	11.5 – 39.0	$(-5.452 \pm 0.009) + (-0.0011 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$
0.4631	0.5849	12.0 – 38.0	$(-5.481 \pm 0.003) + (-0.0020 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.6819	0.7779	11.5 – 39.0	$(-5.538 \pm 0.006) + (-0.0029 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

Fluorbenzol/Chlorbenzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1763	0.2005	12.0 – 38.0	$(-5.403 \pm 0.010) + (-0.0017 \pm 0.0009) \times T / ^\circ C$
0.4590	0.4984	12.0 – 38.0	$(-5.474 \pm 0.009) + (-0.0028 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$
0.7719	0.7986	12.0 – 38.0	$(-5.542 \pm 0.006) + (-0.0037 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$

Fluorbenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2205	0.1986	13.0 – 30.0	$(-5.460 \pm 0.003) + (-0.0047 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.2205	0.1986	32.0 – 38.0	$(-5.467 \pm 0.012) + (-0.0046 \pm 0.0004) \times T / ^\circ C$
0.3299	0.3013	9.0 – 41.0	$(-5.497 \pm 0.003) + (-0.0045 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.5348	0.5017	9.5 – 37.0	$(-5.547 \pm 0.002) + (-0.0044 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.6362	0.6050	9.0 – 42.0	$(-5.564 \pm 0.002) + (-0.0044 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$
0.8194	0.7989	9.0 – 42.0	$(-5.582 \pm 0.003) + (-0.0046 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.9076	0.8959	12.0 – 37.0	$(-5.598 \pm 0.003) + (-0.0043 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

Fluorbenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2578	0.2498	12.0 – 48.0	$(-5.602 \pm 0.005) + (-0.0030 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.5104	0.4999	12.0 – 48.0	$(-5.595 \pm 0.010) + (-0.0038 \pm 0.0006) \times T / ^\circ C$
0.7546	0.7467	12.0 – 48.0	$(-5.595 \pm 0.006) + (-0.0043 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

o-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1642	0.1011	T12.0 – T38.0	$(-5.346 \pm 0.008) + (-0.0041 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3074	0.2026	T12.0 – T38.0	$(-5.315 \pm 0.010) + (-0.0028 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4799	0.3456	T12.0 – T38.0	$(-5.273 \pm 0.036) + (-0.0011 \pm 0.0037) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6340	0.4979	T12.0 – T38.0	$(-5.157 \pm 0.016) + (-0.0008 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7652	0.6511	T12.0 – T38.0	$(-5.061 \pm 0.018) + (-0.0005 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8792	0.8065	T12.0 – T38.0	$(-4.976 \pm 0.008) + (-0.0002 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$

o-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1181	0.0774	12.5 – 47.5	$(-5.524 \pm 0.011) + (-0.0021 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2843	0.1993	13.0 – 38.0	$(-5.420 \pm 0.015) + (-0.0015 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5093	0.3942	13.0 – 38.0	$(-5.254 \pm 0.014) + (-0.0009 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7039	0.5984	13.0 – 38.0	$(-5.085 \pm 0.005) + (-0.0010 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8623	0.7969	13.0 – 38.0	$(-4.954 \pm 0.002) + (-0.0011 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

m-Dichlorbenzol/o-Dichlorbenzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.2502	0.2502	13.0 – 38.0	$(-4.886 \pm 0.006) + (-0.0005 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5000	0.5000	13.0 – 38.0	$(-4.907 \pm 0.006) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7472	0.7472	13.0 – 38.0	$(-4.932 \pm 0.010) + (-0.0001 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

m-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.3066	0.2020	12.0 – 38.0	$(-5.283 \pm 0.007) + (-0.0033 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4878	0.3529	12.0 – 38.0	$(-5.234 \pm 0.014) + (-0.0016 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6364	0.5006	12.0 – 38.0	$(-5.163 \pm 0.013) + (-0.0011 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7641	0.6496	12.0 – 38.0	$(-5.105 \pm 0.016) + (-0.0004 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9359	0.8932	12.0 – 38.0	$(-4.971 \pm 0.004) + (-0.0006 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

m-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{K}^{-1})$
0.1002	0.0652	12.5 – 47.0	$(-5.552 \pm 0.005) + (-0.0023 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2000	0.1355	12.5 – 47.0	$(-5.492 \pm 0.019) + (-0.0012 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3471	0.2499	12.5 – 47.0	$(-5.378 \pm 0.006) + (-0.0022 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4976	0.3830	12.5 – 47.0	$(-5.276 \pm 0.012) + (-0.0016 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6091	0.4941	13.0 – 47.0	$(-5.193 \pm 0.005) + (-0.0018 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.8224	0.7437	12.0 – 48.0	$(-5.044 \pm 0.006) + (-0.0014 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.9002	0.8497	12.5 – 47.0	$(-4.993 \pm 0.019) + (-0.0010 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$

p-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0761	0.0450	13.5 – 47.0	$(-5.369 \pm 0.011) + (-0.0050 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1642	0.0999	12.5 – 48.0	$(-5.349 \pm 0.002) + (-0.0044 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2236	0.1415	13.5 – 47.0	$(-5.326 \pm 0.001) + (-0.0039 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2962	0.1942	13.0 – 48.0	$(-5.314 \pm 0.001) + (-0.0036 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3742	0.2550	12.5 – 47.0	$(-5.322 \pm 0.001) + (-0.0034 \pm 0.0012) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4123	0.2866	22.5 – 48.0	$(-5.286 \pm 0.005) + (-0.0029 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4991	0.3633	23.0 – 47.0	$(-5.230 \pm 0.003) + (-0.0027 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

p-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0748	0.0482	13.0 – 47.0	$(-5.561 \pm 0.002) + (-0.0025 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1511	0.1004	13.0 – 38.0	$(-5.519 \pm 0.012) + (-0.0020 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2209	0.1509	12.5 – 47.5	$(-5.470 \pm 0.001) + (-0.0023 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2896	0.2035	13.0 – 38.0	$(-5.438 \pm 0.016) + (-0.0016 \pm 0.0010) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3430	0.2466	14.0 – 47.5	$(-5.392 \pm 0.003) + (-0.0021 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4528	0.3416	13.0 – 38.0	$(-5.324 \pm 0.007) + (-0.0019 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

Aceton/cis-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1228	0.2499	12.0 – 38.0	$(-4.648 \pm 0.015) + (+0.0013 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2947	0.4986	12.0 – 38.0	$(-4.944 \pm 0.020) + (+0.0000 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5568	0.7494	12.0 – 38.0	$(-5.145 \pm 0.005) + (-0.0015 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}\text{C}$

Aceton/trans-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1224	0.2492	12.0 – 38.0	$(-4.550 \pm 0.007) + (-0.0001 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2955	0.4996	12.0 – 38.0	$(-4.862 \pm 0.014) + (-0.0015 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5534	0.7468	12.0 – 38.0	$(-5.113 \pm 0.044) + (-0.0035 \pm 0.0019) \times T/^{\circ}\text{C}$

Cyclohexan/cis-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0640	0.1009	9.5 – 56.5	$(-4.456 \pm 0.009) + (+0.0006 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1344	0.2032	9.0 – 56.5	$(-4.545 \pm 0.003) + (+0.0004 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2466	0.3497	9.0 – 56.5	$(-4.694 \pm 0.003) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3767	0.4982	9.0 – 56.5	$(-4.913 \pm 0.032) + (+0.0011 \pm 0.0008) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5290	0.6485	9.0 – 56.5	$(-5.055 \pm 0.004) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6898	0.7851	9.0 – 56.5	$(-5.187 \pm 0.003) + (-0.0019 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Cyclohexan/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1308	0.1982	9.0 – 56.5	$(-4.438 \pm 0.002) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.2542	0.3590	9.0 – 56.5	$(-4.595 \pm 0.004) + (-0.0008 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.3793	0.5009	9.0 – 56.5	$(-4.766 \pm 0.004) + (-0.0010 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.5097	0.6307	9.5 – 56.5	$(-4.940 \pm 0.002) + (-0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.7136	0.8036	9.0 – 56.5	$(-5.163 \pm 0.003) + (-0.0025 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$

Cyclohexan/*cis*-Decalin-d₁₈:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0846	0.1466	8.5 – 56.5	$(-4.487 \pm 0.006) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.1879	0.3007	8.5 – 56.5	$(-4.630 \pm 0.004) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.4575	0.6104	8.5 – 56.5	$(-5.009 \pm 0.008) + (+0.0001 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}C$
0.7327	0.8359	8.0 – 56.5	$(-5.231 \pm 0.001) + (-0.0027 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$

Cyclohexan/*trans*-Decalin-d₁₈:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1488	0.2452	8.5 – 56.5	$(-4.485 \pm 0.004) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.3516	0.5019	8.5 – 56.5	$(-4.767 \pm 0.028) + (+0.0050 \pm 0.0061) \times T/^{\circ}C$
0.7554	0.8516	8.5 – 56.5	$(-5.225 \pm 0.004) + (-0.0031 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$

Cyclohexan-d₁₂/*cis*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0707	0.0986	23.0 – 56.5	$(-4.447 \pm 0.002) + (+0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.1577	0.2120	8.5 – 56.5	$(-4.554 \pm 0.004) + (+0.0005 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}C$
0.2321	0.3027	8.5 – 56.0	$(-4.642 \pm 0.003) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.3152	0.3980	9.0 – 56.0	$(-4.749 \pm 0.004) + (+0.0005 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.4123	0.5020	9.0 – 56.0	$(-4.879 \pm 0.003) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.5166	0.6056	8.5 – 56.5	$(-4.999 \pm 0.004) + (-0.0001 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.6207	0.7016	8.5 – 56.5	$(-5.100 \pm 0.007) + (-0.0009 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}C$
0.7364	0.8005	8.5 – 56.5	$(-5.198 \pm 0.011) + (-0.0020 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}C$

Cyclohexan-d₁₂/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1479	0.1996	8.5 – 56.5	$(-4.439 \pm 0.004) + (-0.0006 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.2793	0.3577	8.5 – 56.5	$(-4.596 \pm 0.002) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.7301	0.7954	8.5 – 56.5	$(-5.157 \pm 0.002) + (-0.0024 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$

Cyclohexan-d₁₂/cis-Decalin-d₁₈:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1565	0.2316	23.0 – 57.0	$(-4.547 \pm 0.003) + (+0.0001 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.3408	0.4565	23.0 – 57.0	$(-4.807 \pm 0.015) + (+0.0001 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$
0.5124	0.6307	9.5 – 56.5	$(-5.028 \pm 0.008) + (+0.0001 \pm 0.0002) \times T / ^\circ C$
0.8329	0.8901	23.0 – 57.0	$(-5.259 \pm 0.002) + (-0.0039 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

Cyclohexan-d₁₂/trans-Decalin-d₁₈:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1704	0.2502	8.5 – 56.5	$(-4.489 \pm 0.006) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.3826	0.5018	8.5 – 56.5	$(-4.777 \pm 0.002) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.7809	0.8528	8.5 – 56.5	$(-5.232 \pm 0.004) + (-0.0032 \pm 0.0000) \times T / ^\circ C$

cis-Decalin/trans-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0998	0.0998	22.0 – 28.0	$(-4.296 \pm 0.015) + (+0.0001 \pm 0.0006) \times T / ^\circ C$
0.1997	0.1997	8.0 – 57.0	$(-4.302 \pm 0.008) + (-0.0004 \pm 0.0004) \times T / ^\circ C$
0.2002	0.2002	22.0 – 28.0	$(-4.296 \pm 0.013) + (-0.0005 \pm 0.0005) \times T / ^\circ C$
0.3185	0.3185	22.0 – 28.0	$(-4.318 \pm 0.025) + (+0.0003 \pm 0.0011) \times T / ^\circ C$
0.4998	0.4998	22.0 – 28.0	$(-4.325 \pm 0.016) + (-0.0001 \pm 0.0007) \times T / ^\circ C$
0.4998	0.4998	8.0 – 58.0	$(-4.337 \pm 0.003) + (+0.0001 \pm 0.0000) \times T / ^\circ C$
0.6520	0.6520	22.0 – 28.0	$(-4.348 \pm 0.016) + (+0.0004 \pm 0.0007) \times T / ^\circ C$
0.6540	0.6540	22.0 – 28.0	$(-4.360 \pm 0.014) + (+0.0009 \pm 0.0006) \times T / ^\circ C$
0.6693	0.6693	22.0 – 28.0	$(-4.340 \pm 0.030) + (-0.0001 \pm 0.0011) \times T / ^\circ C$
0.8020	0.8020	8.0 – 57.0	$(-4.363 \pm 0.003) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.8053	0.8053	22.0 – 28.0	$(-4.360 \pm 0.017) + (+0.0005 \pm 0.0008) \times T / ^\circ C$
0.9024	0.9024	22.0 – 28.0	$(-4.360 \pm 0.005) + (+0.0002 \pm 0.0003) \times T / ^\circ C$

Dodecan/cis-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2905	0.2495	14.2 – 37.0	$(-4.286 \pm 0.004) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.5519	0.5000	14.0 – 38.0	$(-4.249 \pm 0.004) + (-0.0008 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.7843	0.7469	14.0 – 38.0	$(-4.274 \pm 0.004) + (-0.0007 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

Dodecan/trans-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n / \partial T)_{p,x}(T) / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2927	0.2514	14.0 – 38.0	$(-4.254 \pm 0.003) + (-0.0006 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.5527	0.5008	14.0 – 38.0	$(-4.247 \pm 0.005) + (-0.0011 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$
0.7865	0.7494	14.0 – 38.0	$(-4.276 \pm 0.003) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T / ^\circ C$

Hexan/*cis*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1724	0.2505	22.0 – 28.0	$(-4.547 \pm 0.010) + (+0.0004 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3829	0.4988	22.0 – 28.0	$(-4.690 \pm 0.013) + (-0.0025 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6515	0.7499	22.0 – 28.0	$(-4.922 \pm 0.012) + (-0.0048 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$

Hexan/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1727	0.2508	22.0 – 28.0	$(-4.479 \pm 0.010) + (-0.0007 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3830	0.4990	22.0 – 28.0	$(-4.675 \pm 0.009) + (-0.0025 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6404	0.7490	22.0 – 28.0	$(-4.936 \pm 0.009) + (-0.0047 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}\text{C}$

Isobutylbenzol/*cis*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2448	0.2503	13.0 – 38.0	$(-4.473 \pm 0.004) + (+0.0004 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4923	0.4997	12.0 – 38.0	$(-4.602 \pm 0.003) + (+0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7417	0.7473	13.0 – 38.0	$(-4.732 \pm 0.003) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Isobutylbenzol/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2441	0.2496	14.0 – 38.0	$(-4.425 \pm 0.003) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4941	0.5015	14.0 – 38.0	$(-4.572 \pm 0.004) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7441	0.7497	14.0 – 38.0	$(-4.736 \pm 0.002) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Tetralin/*cis*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2433	0.2516	12.0 – 38.0	$(-4.439 \pm 0.006) + (+0.0006 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3828	0.3934	12.0 – 38.0	$(-4.474 \pm 0.004) + (+0.0006 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4909	0.5021	12.0 – 38.0	$(-4.515 \pm 0.005) + (+0.0007 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7422	0.7570	12.0 – 38.0	$(-4.594 \pm 0.008) + (+0.0006 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

Tetralin/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.2410	0.2493	12.0 – 38.0	$(-4.384 \pm 0.005) + (+0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.4818	0.4994	12.0 – 38.0	$(-4.492 \pm 0.006) + (+0.0006 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7416	0.7501	12.0 – 38.0	$(-4.598 \pm 0.009) + (+0.0008 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

Toluol/*cis*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1825	0.2509	12.0 – 38.0	$(-4.554 \pm 0.007) + (-0.0007 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3997	0.4998	12.0 – 38.0	$(-4.835 \pm 0.006) + (-0.0002 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6666	0.7500	12.0 – 38.0	$(-5.149 \pm 0.004) + (-0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

Toluol/*trans*-Decalin:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1814	0.2496	12.0 – 38.0	$(-4.506 \pm 0.005) + (-0.0003 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.3990	0.4990	12.0 – 38.0	$(-4.769 \pm 0.002) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.6644	0.7482	12.0 – 38.0	$(-5.130 \pm 0.003) + (-0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

2,3-Dibrombutan/Decan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0998	0.0804	17.5 – 42.5	$(-4.323 \pm 0.006) + (-0.0011 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2087	0.1722	18.5 – 42.0	$(-4.341 \pm 0.004) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5035	0.4445	17.5 – 42.5	$(-4.505 \pm 0.010) + (-0.0009 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

***trans*-1,2-Dibromcyclohexan/Decan:**

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0999	0.0725	18.5 – 41.5	$(-4.291 \pm 0.013) + (-0.0020 \pm 0.0007) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2041	0.1529	18.5 – 41.5	$(-4.319 \pm 0.0038) + (-0.00087 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.5881	0.5012	18.5 – 41.5	$(-4.420 \pm 0.0055) + (+0.0001 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.7649	0.6961	18.5 – 41.5	$(-4.516 \pm 0.006) + (+0.0010 \pm 0.0002) \times T/^{\circ}\text{C}$

1,2-Dibromethan/Squalan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0998	0.1997	3.0 – 12.0	$(-3.910 \pm 0.008) + (+0.0020 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.0998	0.1997	14.0 – 61.5	$(-3.897 \pm 0.008) + (+0.0016 \pm 0.0004) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1995	0.3594	23.0 – 27.0	$(-3.980 \pm 0.032) + (+0.0016 \pm 0.0013) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2994	0.4903	3.0 – 62.0	$(-4.024 \pm 0.045) + (+0.0005 \pm 0.0009) \times T/^{\circ}\text{C}$

1,3-dibrompropan/Squalan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.1026	0.1932	3.0 – 63.0	$(-3.883 \pm 0.002) + (+0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1986	0.3416	4.0 – 63.0	$(-3.942 \pm 0.003) + (+0.0012 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2994	0.4723	3.0 – 63.0	$(-4.018 \pm 0.002) + (+0.0010 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

***trans*-1,2-Dibromcyclohexan/Squalan:**

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0998	0.1624	3.0 – 62.0	$(-3.861 \pm 0.0022) + (+0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.1999	0.3040	3.0 – 62.0	$(-3.916 \pm 0.0030) + (+0.0014 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$
0.2981	0.4260	3.0 – 62.0	$(-3.960 \pm 0.0043) + (+0.0013 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}\text{C}$

1,6-Dibromhexan/Hexan:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0592	0.0217	13.0 – 47.0	$(-5.193 \pm 0.002) + (-0.0083 \pm 0.0001) \times T/^{\circ}C$
0.2383	0.0995	13.0 – 47.0	$(-5.116 \pm 0.008) + (-0.0060 \pm 0.0003) \times T/^{\circ}C$
0.4854	0.2499	13.0 – 47.0	$(-4.996 \pm 0.043) + (-0.0024 \pm 0.0011) \times T/^{\circ}C$
0.7312	0.4900	13.0 – 47.0	$(-4.809 \pm 0.063) + (+0.0008 \pm 0.0015) \times T/^{\circ}C$
0.8922	0.7452	13.0 – 47.0	$(-4.562 \pm 0.019) + (+0.0014 \pm 0.0006) \times T/^{\circ}C$
0.9426	0.8530	11.5 – 39.0	$(-4.499 \pm 0.013) + (+0.0013 \pm 0.0005) \times T/^{\circ}C$

PS21200/Brombenzol:

c	x	$T_{min} - T_{max}$	$(\partial n/\partial T)_{p,x}(T)/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0.0498	0.0004	22.0 – 28.0	$(-5.270 \pm 0.050) + (+0.0008 \pm 0.0020) \times T/^{\circ}C$
0.0983	0.0008	22.0 – 28.0	$(-5.168 \pm 0.048) + (+0.0006 \pm 0.0020) \times T/^{\circ}C$

B.3 Transportkoeffizienten S_T , D , D_T , D_{th}

Brombenzol/Benzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3360	0.2011	25	4.34 ± 0.06	1.77 ± 0.03	7.66 ± 0.11	8.20 ± 0.04
0.6663	0.4983	25	3.87 ± 0.04	1.58 ± 0.02	6.10 ± 0.06	7.57 ± 0.03
0.6670	0.4991	25	3.92 ± 0.03	1.54 ± 0.02	6.05 ± 0.05	7.52 ± 0.03
0.8551	0.7459	25	3.89 ± 0.06	1.46 ± 0.02	5.68 ± 0.09	7.20 ± 0.02

Brombenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3212	0.2023	10	1.99 ± 0.03	0.964 ± 0.020	1.92 ± 0.03	8.25 ± 0.05
0.3212	0.2023	25	2.03 ± 0.02	1.293 ± 0.010	2.63 ± 0.02	7.79 ± 0.01
0.3212	0.2023	40	2.20 ± 0.04	1.688 ± 0.030	3.71 ± 0.06	7.38 ± 0.02
0.4484	0.3035	10	2.45 ± 0.01	0.875 ± 0.002	2.14 ± 0.01	8.08 ± 0.01
0.4484	0.3035	25	2.49 ± 0.01	1.210 ± 0.003	3.01 ± 0.01	7.66 ± 0.01
0.4484	0.3035	40	2.50 ± 0.01	1.580 ± 0.004	3.95 ± 0.02	7.27 ± 0.01
0.6609	0.5109	10	3.28 ± 0.02	0.817 ± 0.001	2.68 ± 0.01	7.95 ± 0.01
0.6609	0.5109	25	3.18 ± 0.02	1.125 ± 0.002	3.57 ± 0.02	7.57 ± 0.01
0.6609	0.5109	40	3.09 ± 0.02	1.473 ± 0.001	4.55 ± 0.04	7.23 ± 0.01
0.7405	0.6047	10	3.60 ± 0.03	0.831 ± 0.003	2.99 ± 0.02	7.73 ± 0.03
0.7405	0.6047	25	3.44 ± 0.03	1.128 ± 0.003	3.88 ± 0.03	7.38 ± 0.02
0.7405	0.6047	40	3.31 ± 0.03	1.461 ± 0.003	4.83 ± 0.05	7.04 ± 0.02
0.8778	0.7939	10	3.92 ± 0.03	0.863 ± 0.001	3.39 ± 0.03	7.56 ± 0.00
0.8778	0.7939	25	3.72 ± 0.03	1.161 ± 0.002	4.32 ± 0.03	7.26 ± 0.01
0.8778	0.7939	40	3.56 ± 0.03	1.483 ± 0.002	5.28 ± 0.04	6.98 ± 0.00

Brombenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3630	0.2506	15	4.96±0.02	1.574±0.005	7.81±0.04	8.45±0.01
0.3630	0.2506	25	4.80±0.02	1.854±0.002	8.89±0.05	8.22±0.01
0.3630	0.2506	35	4.61±0.02	2.148±0.007	9.91±0.05	7.98±0.01
0.3630	0.2506	45	4.41±0.02	2.479±0.008	10.92±0.05	7.76±0.01
0.6291	0.4988	15	4.54±0.02	1.389±0.002	6.30±0.02	8.01±0.01
0.6291	0.4988	25	4.42±0.02	1.633±0.002	7.22±0.03	7.79±0.01
0.6291	0.4988	35	4.24±0.02	1.905±0.004	8.08±0.03	7.59±0.01
0.6291	0.4988	45	4.09±0.02	2.207±0.004	9.02±0.03	7.40±0.01
0.8348	0.7478	15	4.55±0.03	1.201±0.004	5.46±0.03	7.62±0.01
0.8348	0.7478	25	4.34±0.03	1.454±0.004	6.31±0.04	7.47±0.01
0.8348	0.7478	35	4.18±0.03	1.697±0.003	7.09±0.04	7.30±0.01
0.8348	0.7478	45	4.06±0.03	1.964±0.010	7.98±0.05	7.12±0.01

Chlorbenzol/Benzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2543	0.1913	25	2.12±0.07	2.10±0.11	4.45±0.15	8.56±0.02
0.5841	0.4935	25	2.05±0.02	1.86±0.04	3.80±0.04	8.22±0.02
0.5886	0.4982	25	2.21±0.04	1.54±0.02	3.40±0.06	8.14±0.02
0.7662	0.6956	25	2.02±0.04	1.77±0.03	3.56±0.07	8.06±0.01
0.8079	0.7448	25	2.02±0.05	1.84±0.05	3.71±0.09	8.07±0.03

Chlorbenzol/Brombenzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1521	0.2002	15	-2.82 ± 0.08	1.17 ± 0.02	-3.31 ± 0.10	7.32 ± 0.01
0.1521	0.2002	20	-2.74 ± 0.08	1.26 ± 0.02	-3.44 ± 0.10	7.27 ± 0.01
0.1521	0.2002	25	-2.73 ± 0.08	1.27 ± 0.02	-3.49 ± 0.10	7.16 ± 0.01
0.1521	0.2002	30	-2.63 ± 0.08	1.46 ± 0.01	-3.84 ± 0.12	7.10 ± 0.01
0.1521	0.2002	35	-2.60 ± 0.08	1.53 ± 0.02	-3.98 ± 0.12	6.99 ± 0.01
0.2811	0.3529	15	-2.63 ± 0.06	1.22 ± 0.01	-3.20 ± 0.07	7.52 ± 0.01
0.2811	0.3529	20	-2.59 ± 0.06	1.31 ± 0.01	-3.39 ± 0.07	7.44 ± 0.01
0.2811	0.3529	25	-2.51 ± 0.05	1.38 ± 0.01	-3.47 ± 0.08	7.35 ± 0.01
0.2811	0.3529	30	-2.52 ± 0.06	1.48 ± 0.01	-3.73 ± 0.08	7.26 ± 0.02
0.2811	0.3529	35	-2.50 ± 0.06	1.64 ± 0.01	-4.10 ± 0.09	7.18 ± 0.01
0.4193	0.5018	15	-2.66 ± 0.04	1.22 ± 0.02	-3.26 ± 0.05	7.57 ± 0.01
0.4193	0.5018	20	-2.61 ± 0.04	1.31 ± 0.02	-3.43 ± 0.05	7.50 ± 0.02
0.4193	0.5018	25	-2.53 ± 0.04	1.42 ± 0.02	-3.60 ± 0.06	7.42 ± 0.01
0.4193	0.5018	30	-2.47 ± 0.04	1.49 ± 0.01	-3.68 ± 0.06	7.32 ± 0.01
0.4193	0.5018	35	-2.51 ± 0.04	1.58 ± 0.04	-3.96 ± 0.06	7.24 ± 0.01
0.5687	0.6478	15	-2.63 ± 0.05	1.29 ± 0.02	-3.39 ± 0.06	7.83 ± 0.01
0.5687	0.6478	20	-2.59 ± 0.04	1.39 ± 0.01	-3.60 ± 0.06	7.72 ± 0.02
0.5687	0.6478	25	-2.49 ± 0.04	1.51 ± 0.01	-3.77 ± 0.07	7.66 ± 0.01
0.5687	0.6478	30	-2.56 ± 0.04	1.63 ± 0.02	-4.17 ± 0.07	7.55 ± 0.01
0.5687	0.6478	35	-2.40 ± 0.05	1.76 ± 0.02	-4.22 ± 0.08	7.47 ± 0.01
0.7413	0.7999	15	-2.70 ± 0.09	1.34 ± 0.02	-3.62 ± 0.12	7.93 ± 0.02
0.7413	0.7999	20	-2.71 ± 0.09	1.40 ± 0.03	-3.80 ± 0.12	7.84 ± 0.02
0.7413	0.7999	25	-2.64 ± 0.08	1.48 ± 0.03	-3.89 ± 0.12	7.75 ± 0.02
0.7413	0.7999	30	-2.55 ± 0.08	1.57 ± 0.04	-3.99 ± 0.13	7.65 ± 0.03
0.7413	0.7999	35	-2.54 ± 0.08	1.63 ± 0.05	-4.14 ± 0.13	7.55 ± 0.02

Chlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2561	0.2048	15	-0.73 ± 0.01	1.31 ± 0.02	-0.95 ± 0.02	8.17 ± 0.02
0.2561	0.2048	25	-0.48 ± 0.01	1.54 ± 0.04	-0.75 ± 0.02	7.89 ± 0.01
0.2561	0.2048	35	-0.29 ± 0.01	2.25 ± 0.22	-0.65 ± 0.03	7.59 ± 0.02
0.5697	0.4975	15	$+0.36 \pm 0.00$	1.15 ± 0.01	$+0.42 \pm 0.00$	8.15 ± 0.01
0.5697	0.4975	20	$+0.41 \pm 0.01$	1.21 ± 0.03	$+0.50 \pm 0.01$	8.01 ± 0.01
0.5697	0.4975	25	$+0.46 \pm 0.00$	1.41 ± 0.02	$+0.65 \pm 0.00$	7.90 ± 0.01
0.5697	0.4975	30	$+0.51 \pm 0.00$	1.47 ± 0.03	$+0.75 \pm 0.01$	7.75 ± 0.01
0.5697	0.4975	35	$+0.55 \pm 0.00$	1.61 ± 0.03	$+0.89 \pm 0.01$	7.63 ± 0.01
0.6953	0.6304	15	$+0.73 \pm 0.01$	1.27 ± 0.03	$+0.93 \pm 0.01$	8.15 ± 0.01
0.6953	0.6304	20	$+0.74 \pm 0.01$	1.28 ± 0.02	$+0.95 \pm 0.02$	8.02 ± 0.03
0.6953	0.6304	25	$+0.80 \pm 0.01$	1.44 ± 0.02	$+1.14 \pm 0.01$	7.89 ± 0.01
0.6953	0.6304	30	$+0.83 \pm 0.01$	1.61 ± 0.01	$+1.33 \pm 0.01$	7.79 ± 0.01
0.6953	0.6304	35	$+0.85 \pm 0.01$	1.64 ± 0.03	$+1.39 \pm 0.02$	7.66 ± 0.02
0.8410	0.7982	15	$+1.14 \pm 0.01$	1.27 ± 0.01	$+1.45 \pm 0.02$	8.15 ± 0.01
0.8410	0.7982	20	$+1.15 \pm 0.02$	1.34 ± 0.03	$+1.54 \pm 0.02$	8.04 ± 0.01
0.8410	0.7982	25	$+1.13 \pm 0.01$	1.54 ± 0.02	$+1.74 \pm 0.02$	7.95 ± 0.01
0.8410	0.7982	30	$+1.14 \pm 0.01$	1.59 ± 0.06	$+1.82 \pm 0.02$	7.81 ± 0.03
0.8410	0.7982	35	$+1.13 \pm 0.01$	1.76 ± 0.02	$+1.98 \pm 0.02$	7.68 ± 0.01

Chlorbenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2907	0.2512	15	2.65 ± 0.04	1.87 ± 0.02	4.96 ± 0.07	8.85 ± 0.01
0.2907	0.2512	25	2.62 ± 0.04	2.19 ± 0.01	5.73 ± 0.08	8.59 ± 0.01
0.2907	0.2512	35	2.67 ± 0.04	2.43 ± 0.04	6.47 ± 0.09	8.31 ± 0.01
0.2907	0.2512	45	2.45 ± 0.03	2.96 ± 0.03	7.27 ± 0.10	8.09 ± 0.01
0.5513	0.5014	15	2.48 ± 0.02	1.69 ± 0.02	4.18 ± 0.04	8.65 ± 0.01
0.5513	0.5014	25	2.35 ± 0.02	2.00 ± 0.01	4.72 ± 0.04	8.42 ± 0.01
0.5513	0.5014	35	2.35 ± 0.02	2.27 ± 0.01	5.33 ± 0.05	8.17 ± 0.01
0.5513	0.5014	45	2.31 ± 0.02	2.49 ± 0.03	5.77 ± 0.05	7.93 ± 0.01
0.7778	0.7413	15	2.24 ± 0.03	1.64 ± 0.01	3.69 ± 0.06	8.55 ± 0.01
0.7778	0.7413	25	2.17 ± 0.04	1.90 ± 0.03	4.13 ± 0.07	8.33 ± 0.01
0.7778	0.7413	35	2.13 ± 0.04	2.20 ± 0.02	4.68 ± 0.08	8.09 ± 0.01
0.7778	0.7413	45	2.10 ± 0.03	2.49 ± 0.10	5.23 ± 0.07	7.86 ± 0.01

Fluorbenzol/Benzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.5498	0.4982	25	0.48 ± 0.23	3.1 ± 1.9	1.50 ± 0.70	7.98 ± 0.11
0.8254	0.7935	25	0.58 ± 0.16	2.0 ± 1.2	1.16 ± 0.31	7.57 ± 0.06

Fluorbenzol/Brombenzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1316	0.1984	15	-3.85 ± 0.04	1.236 ± 0.004	-4.76 ± 0.06	7.25 ± 0.01
0.1316	0.1984	25	-3.74 ± 0.04	1.468 ± 0.007	-5.49 ± 0.06	7.09 ± 0.01
0.1316	0.1984	35	-3.60 ± 0.04	1.692 ± 0.006	-6.10 ± 0.07	6.93 ± 0.01
0.2894	0.3996	15	-3.89 ± 0.03	1.315 ± 0.004	-5.12 ± 0.04	7.29 ± 0.01
0.2894	0.3996	25	-3.75 ± 0.03	1.542 ± 0.006	-5.78 ± 0.04	7.12 ± 0.01
0.2894	0.3996	35	-3.62 ± 0.03	1.760 ± 0.004	-6.37 ± 0.05	6.91 ± 0.01
0.4631	0.5849	15	-3.87 ± 0.02	1.402 ± 0.003	-5.42 ± 0.03	7.40 ± 0.02
0.4631	0.5849	25	-3.72 ± 0.02	1.669 ± 0.004	-6.21 ± 0.03	7.22 ± 0.01
0.4631	0.5849	35	-3.57 ± 0.02	1.936 ± 0.005	-6.91 ± 0.04	7.03 ± 0.01
0.6819	0.7779	15	-3.92 ± 0.04	1.570 ± 0.006	-6.16 ± 0.06	7.58 ± 0.02
0.6819	0.7779	25	-3.74 ± 0.03	1.863 ± 0.004	-6.96 ± 0.06	7.38 ± 0.02
0.6819	0.7779	35	-3.61 ± 0.04	2.167 ± 0.011	-7.82 ± 0.08	7.19 ± 0.02

Fluorbenzol/Chlorbenzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1763	0.2005	15	-1.58 ± 0.04	1.55 ± 0.02	-2.45 ± 0.06	8.10 ± 0.02
0.1763	0.2005	20	-1.61 ± 0.04	1.68 ± 0.05	-2.70 ± 0.07	8.01 ± 0.03
0.1763	0.2005	25	-1.52 ± 0.04	1.69 ± 0.02	-2.57 ± 0.06	7.86 ± 0.02
0.1763	0.2005	30	-1.51 ± 0.04	1.92 ± 0.06	-2.88 ± 0.08	7.77 ± 0.01
0.1763	0.2005	35	-1.48 ± 0.03	2.04 ± 0.04	-3.02 ± 0.07	7.66 ± 0.01
0.4590	0.4984	15	-1.54 ± 0.02	1.65 ± 0.04	-2.53 ± 0.03	7.96 ± 0.01
0.4590	0.4984	20	-1.48 ± 0.02	1.73 ± 0.03	-2.55 ± 0.04	7.85 ± 0.02
0.4590	0.4984	25	-1.47 ± 0.02	1.90 ± 0.02	-2.80 ± 0.04	7.76 ± 0.01
0.4590	0.4984	30	-1.44 ± 0.03	2.08 ± 0.03	-2.99 ± 0.05	7.62 ± 0.02
0.4590	0.4984	35	-1.42 ± 0.02	2.24 ± 0.04	-3.18 ± 0.04	7.54 ± 0.01
0.7719	0.7986	15	-1.52 ± 0.03	1.74 ± 0.03	-2.64 ± 0.06	7.84 ± 0.01
0.7719	0.7986	20	-1.52 ± 0.04	1.91 ± 0.05	-2.90 ± 0.07	7.72 ± 0.01
0.7719	0.7986	25	-1.47 ± 0.05	1.98 ± 0.03	-2.90 ± 0.09	7.60 ± 0.01
0.7719	0.7986	30	-1.51 ± 0.03	2.05 ± 0.04	-3.10 ± 0.07	7.47 ± 0.01
0.7719	0.7986	35	-1.43 ± 0.03	2.28 ± 0.04	-3.27 ± 0.07	7.38 ± 0.01

Fluorbenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2205	0.1986	15	-2.28 ± 0.09	1.29 ± 0.02	-2.940 ± 0.120	8.28 ± 0.02
0.2205	0.1986	25	-1.97 ± 0.09	1.63 ± 0.06	-3.220 ± 0.150	7.96 ± 0.01
0.2205	0.1986	35	-1.84 ± 0.08	2.00 ± 0.07	-3.690 ± 0.160	7.65 ± 0.01
0.3299	0.3013	15	-2.05 ± 0.05	1.36 ± 0.01	-2.791 ± 0.068	8.41 ± 0.01
0.3299	0.3013	25	-1.82 ± 0.05	1.69 ± 0.02	-3.077 ± 0.079	8.09 ± 0.01
0.3299	0.3013	35	-1.57 ± 0.04	2.10 ± 0.05	-3.304 ± 0.085	7.79 ± 0.01
0.5348	0.5017	15	-1.32 ± 0.02	1.33 ± 0.02	-1.744 ± 0.029	8.13 ± 0.03
0.5348	0.5017	25	-1.11 ± 0.01	1.65 ± 0.03	-1.832 ± 0.024	7.83 ± 0.02
0.5348	0.5017	35	-0.93 ± 0.03	2.01 ± 0.06	-1.876 ± 0.057	7.53 ± 0.03
0.6362	0.6050	15	-0.83 ± 0.02	1.44 ± 0.03	-1.187 ± 0.022	8.27 ± 0.01
0.6362	0.6050	25	-0.61 ± 0.01	1.73 ± 0.06	-1.056 ± 0.019	7.98 ± 0.01
0.6362	0.6050	35	-0.60 ± 0.01	2.23 ± 0.08	-1.334 ± 0.027	7.68 ± 0.01
0.8194	0.7989	15	-0.16 ± 0.07	0.14 ± 0.08	-0.023 ± 0.010	7.97 ± 0.03
0.8194	0.7989	25	$+0.02 \pm 0.02$	0.33 ± 0.20	$+0.008 \pm 0.005$	7.71 ± 0.01
0.8194	0.7989	35	$+0.13 \pm 0.06$	0.39 ± 0.37	$+0.052 \pm 0.021$	7.42 ± 0.01
0.9076	0.8959	15	$+0.64 \pm 0.03$	1.34 ± 0.17	$+0.856 \pm 0.046$	8.16 ± 0.02
0.9076	0.8959	25	$+0.48 \pm 0.03$	1.57 ± 0.05	$+0.758 \pm 0.049$	7.90 ± 0.02
0.9076	0.8959	35	$+0.71 \pm 0.04$	1.60 ± 0.04	$+1.139 \pm 0.057$	7.67 ± 0.02

Fluorbenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2578	0.2498	15	1.14 ± 0.02	1.99 ± 0.03	2.28 ± 0.03	8.75 ± 0.01
0.2578	0.2498	25	1.08 ± 0.01	2.26 ± 0.04	2.44 ± 0.03	8.49 ± 0.01
0.2578	0.2498	35	0.97 ± 0.01	2.60 ± 0.05	2.52 ± 0.03	8.22 ± 0.01
0.2578	0.2498	45	0.87 ± 0.02	2.98 ± 0.02	2.60 ± 0.05	7.97 ± 0.01
0.5104	0.4999	15	0.90 ± 0.01	2.22 ± 0.02	2.00 ± 0.02	8.43 ± 0.02
0.5104	0.4999	25	0.83 ± 0.01	2.44 ± 0.03	2.02 ± 0.02	8.17 ± 0.02
0.5104	0.4999	35	0.86 ± 0.01	2.49 ± 0.08	2.14 ± 0.03	7.94 ± 0.02
0.5104	0.4999	45	0.87 ± 0.02	2.85 ± 0.04	2.48 ± 0.06	7.70 ± 0.02
0.7546	0.7467	15	0.82 ± 0.02	1.82 ± 0.03	1.49 ± 0.03	8.27 ± 0.01
0.7546	0.7467	25	0.77 ± 0.01	2.08 ± 0.04	1.60 ± 0.03	8.01 ± 0.01
0.7546	0.7467	35	0.79 ± 0.01	2.45 ± 0.05	1.93 ± 0.03	7.77 ± 0.01
0.7546	0.7467	45	0.73 ± 0.02	2.68 ± 0.08	1.97 ± 0.04	7.54 ± 0.01

o-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1642	0.1011	15	2.99±0.05	1.014±0.012	3.03±0.05	8.13±0.01
0.1642	0.1011	20	2.95±0.05	1.169±0.013	3.45±0.06	8.01±0.02
0.1642	0.1011	25	2.93±0.05	1.249±0.007	3.66±0.06	7.85±0.01
0.1642	0.1011	30	2.91±0.04	1.379±0.017	4.02±0.06	7.73±0.02
0.1642	0.1011	35	2.95±0.05	1.494±0.021	4.41±0.07	7.58±0.02
0.3074	0.2026	15	3.54±0.03	0.891±0.005	3.15±0.03	8.04±0.01
0.3074	0.2026	20	3.49±0.03	0.988±0.006	3.45±0.03	7.90±0.02
0.3074	0.2026	25	3.47±0.03	1.089±0.005	3.78±0.03	7.77±0.01
0.3074	0.2026	30	3.40±0.03	1.211±0.004	4.12±0.04	7.64±0.02
0.3074	0.2026	35	3.35±0.03	1.328±0.006	4.45±0.04	7.53±0.01
0.4799	0.3456	15	4.21±0.06	0.790±0.002	3.33±0.04	7.93±0.02
0.4799	0.3456	20	4.12±0.07	0.878±0.002	3.62±0.06	7.79±0.02
0.4799	0.3456	25	4.05±0.08	0.974±0.002	3.95±0.08	7.68±0.01
0.4799	0.3456	30	3.97±0.08	1.076±0.001	4.27±0.09	7.56±0.01
0.4799	0.3456	35	3.91±0.10	1.183±0.004	4.62±0.11	7.44±0.01
0.6340	0.4979	15	4.61±0.03	0.760±0.002	3.50±0.02	7.79±0.03
0.6340	0.4979	20	4.50±0.03	0.842±0.003	3.79±0.02	7.69±0.01
0.6340	0.4979	25	4.39±0.03	0.931±0.003	4.09±0.02	7.59±0.02
0.6340	0.4979	30	4.29±0.03	1.025±0.003	4.40±0.03	7.48±0.01
0.6340	0.4979	35	4.21±0.03	1.122±0.002	4.72±0.03	7.38±0.01
0.7652	0.6511	15	4.72±0.04	0.768±0.002	3.63±0.03	7.77±0.01
0.7652	0.6511	20	4.61±0.03	0.850±0.002	3.92±0.03	7.66±0.02
0.7652	0.6511	25	4.50±0.03	0.935±0.001	4.21±0.03	7.56±0.01
0.7652	0.6511	30	4.39±0.03	1.028±0.002	4.52±0.04	7.48±0.02
0.7652	0.6511	35	4.30±0.03	1.118±0.004	4.81±0.04	7.37±0.01
0.8792	0.8065	15	4.63±0.04	0.801±0.001	3.71±0.03	7.67±0.02
0.8792	0.8065	20	4.51±0.04	0.882±0.001	3.98±0.03	7.56±0.01
0.8792	0.8065	25	4.39±0.04	0.971±0.003	4.26±0.04	7.50±0.01
0.8792	0.8065	30	4.29±0.04	1.059±0.004	4.54±0.04	7.39±0.02
0.8792	0.8065	35	4.19±0.04	1.144±0.007	4.79±0.04	7.31±0.02

o-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2843	0.1993	15	6.31±0.05	1.508±0.004	9.52±0.07	8.50±0.01
0.2843	0.1993	25	6.09±0.05	1.734±0.002	10.57±0.08	8.24±0.01
0.2843	0.1993	35	5.78±0.05	2.008±0.003	11.6±0.10	8.01±0.01
0.5093	0.3942	15	5.95±0.03	1.319±0.003	7.85±0.04	8.18±0.01
0.5093	0.3942	25	5.67±0.03	1.562±0.004	8.85±0.05	7.99±0.01
0.5093	0.3942	35	5.42±0.03	1.812±0.006	9.83±0.06	7.77±0.01
0.7039	0.5984	15	5.73±0.03	1.176±0.003	6.74±0.03	8.01±0.02
0.7039	0.5984	25	5.50±0.03	1.393±0.005	7.66±0.04	7.82±0.02
0.7039	0.5984	35	5.33±0.03	1.616±0.004	8.61±0.04	7.62±0.02
0.8623	0.7969	15	5.86±0.04	1.034±0.002	6.05±0.04	7.84±0.01
0.8623	0.7969	25	5.65±0.04	1.233±0.003	6.97±0.05	7.68±0.01
0.8623	0.7969	35	5.35±0.04	1.463±0.007	7.83±0.06	7.53±0.01

m-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3066	0.20199	15	2.39±0.01	1.045±0.006	2.49±0.01	8.00±0.02
0.3066	0.20199	20	2.40±0.01	1.161±0.009	2.78±0.01	7.88±0.02
0.3066	0.20199	25	2.45±0.01	1.262±0.003	3.10±0.01	7.72±0.02
0.3066	0.20199	30	2.48±0.02	1.370±0.012	3.39±0.02	7.58±0.02
0.3066	0.20199	35	2.46±0.01	1.528±0.010	3.77±0.02	7.49±0.02
0.4878	0.35288	15	2.98±0.01	0.977±0.006	2.91±0.01	7.82±0.01
0.4878	0.35288	20	3.01±0.01	1.060±0.002	3.19±0.01	7.67±0.01
0.4878	0.35288	25	2.96±0.01	1.175±0.002	3.48±0.02	7.56±0.01
0.4878	0.35288	30	2.95±0.01	1.282±0.005	3.78±0.02	7.45±0.01
0.4878	0.35288	35	2.92±0.02	1.398±0.002	4.08±0.02	7.32±0.01
0.6364	0.50055	15	3.38±0.01	0.950±0.002	3.21±0.01	7.76±0.03
0.6364	0.50055	20	3.35±0.01	1.050±0.007	3.52±0.02	7.62±0.02
0.6364	0.50055	25	3.29±0.01	1.140±0.001	3.75±0.02	7.50±0.01
0.6364	0.50055	30	3.24±0.01	1.242±0.004	4.03±0.02	7.36±0.01
0.6364	0.50055	35	3.19±0.01	1.350±0.005	4.31±0.02	7.24±0.01
0.7641	0.64963	15	3.63±0.02	0.967±0.004	3.51±0.02	7.64±0.02
0.7641	0.64963	20	3.56±0.02	1.057±0.002	3.77±0.02	7.52±0.01
0.7641	0.64963	25	3.50±0.02	1.154±0.002	4.04±0.02	7.43±0.01
0.7641	0.64963	30	3.45±0.02	1.252±0.002	4.31±0.02	7.31±0.01
0.7641	0.64963	35	3.39±0.02	1.358±0.003	4.60±0.03	7.22±0.01
0.9359	0.89318	15	3.77±0.02	1.044±0.005	3.94±0.02	7.57±0.02
0.9359	0.89318	20	3.75±0.03	1.107±0.004	4.15±0.03	7.44±0.01
0.9359	0.89318	25	3.63±0.02	1.232±0.005	4.47±0.03	7.42±0.01
0.9359	0.89318	30	3.58±0.02	1.322±0.006	4.73±0.03	7.30±0.02
0.9359	0.89318	35	3.51±0.03	1.420±0.008	4.98±0.04	7.23±0.02

m-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.3471	0.2499	15	5.45 ± 0.03	1.602 ± 0.003	8.73 ± 0.05	8.30 ± 0.01
0.3471	0.2499	25	5.24 ± 0.03	1.858 ± 0.003	9.74 ± 0.05	8.07 ± 0.01
0.3471	0.2499	35	5.00 ± 0.02	2.162 ± 0.005	10.82 ± 0.05	7.85 ± 0.01
0.3471	0.2499	45	4.76 ± 0.02	2.451 ± 0.010	11.67 ± 0.06	7.62 ± 0.01
0.6091	0.4941	15	5.08 ± 0.02	1.432 ± 0.005	7.27 ± 0.03	7.90 ± 0.01
0.6091	0.4941	25	4.92 ± 0.02	1.667 ± 0.002	8.20 ± 0.03	7.70 ± 0.01
0.6091	0.4941	35	4.75 ± 0.02	1.917 ± 0.008	9.10 ± 0.03	7.50 ± 0.01
0.6091	0.4941	45	4.37 ± 0.02	2.307 ± 0.007	10.09 ± 0.05	7.39 ± 0.01
0.8224	0.7437	15	5.06 ± 0.03	1.276 ± 0.001	6.46 ± 0.04	7.72 ± 0.01
0.8224	0.7437	25	4.87 ± 0.03	1.491 ± 0.007	7.26 ± 0.05	7.54 ± 0.01
0.8224	0.7437	35	4.68 ± 0.03	1.741 ± 0.010	8.14 ± 0.05	7.36 ± 0.01
0.8224	0.7437	45	4.53 ± 0.03	1.945 ± 0.008	8.81 ± 0.06	7.17 ± 0.01

p-Dichlorbenzol/Cyclohexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1624	0.0999	15	1.20 ± 0.01	1.13 ± 0.03	1.36 ± 0.01	8.14 ± 0.01
0.1624	0.0999	25	1.36 ± 0.02	1.38 ± 0.02	1.87 ± 0.03	7.84 ± 0.01
0.1624	0.0999	35	1.54 ± 0.01	1.58 ± 0.02	2.43 ± 0.02	7.55 ± 0.01
0.1624	0.0999	45	1.60 ± 0.03	1.81 ± 0.02	2.90 ± 0.06	7.26 ± 0.01
0.2962	0.1942	15	1.61 ± 0.01	1.06 ± 0.00	1.71 ± 0.01	7.98 ± 0.02
0.2962	0.1942	25	1.76 ± 0.01	1.25 ± 0.00	2.20 ± 0.01	7.69 ± 0.02
0.2962	0.1942	35	1.84 ± 0.01	1.49 ± 0.01	2.74 ± 0.01	7.43 ± 0.02
0.2962	0.1942	45	1.84 ± 0.01	1.76 ± 0.01	3.24 ± 0.02	7.19 ± 0.02
0.4123	0.2866	25	2.12 ± 0.02	1.19 ± 0.00	2.52 ± 0.02	7.64 ± 0.01
0.4123	0.2866	35	2.15 ± 0.02	1.42 ± 0.01	3.05 ± 0.02	7.40 ± 0.02
0.4123	0.2866	45	2.16 ± 0.02	1.69 ± 0.01	3.65 ± 0.03	7.15 ± 0.02

p-Dichlorbenzol/Toluol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1511	0.1004	15	5.19 ± 0.08	1.73 ± 0.01	8.97 ± 0.13	8.63 ± 0.01
0.1511	0.1004	25	4.96 ± 0.07	1.99 ± 0.02	9.86 ± 0.14	8.38 ± 0.01
0.1511	0.1004	35	4.84 ± 0.08	2.21 ± 0.01	10.71 ± 0.18	8.10 ± 0.01
0.2896	0.2035	15	4.65 ± 0.04	1.70 ± 0.01	7.92 ± 0.07	8.39 ± 0.01
0.2896	0.2035	25	4.47 ± 0.04	1.98 ± 0.00	8.83 ± 0.08	8.18 ± 0.01
0.2896	0.2035	35	4.30 ± 0.04	2.26 ± 0.01	9.70 ± 0.10	7.94 ± 0.01
0.4528	0.3416	15	4.28 ± 0.07	1.60 ± 0.01	6.86 ± 0.12	8.16 ± 0.01
0.4528	0.3416	25	4.25 ± 0.07	1.81 ± 0.00	7.69 ± 0.13	7.91 ± 0.01
0.4528	0.3416	35	3.99 ± 0.07	2.16 ± 0.01	8.63 ± 0.14	7.75 ± 0.01

Aceton/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1228	0.2499	15	-22.68 ± 0.17	0.325 ± 0.001	-7.36 ± 0.06	7.33 ± 0.02
0.1228	0.2499	25	-18.65 ± 0.13	0.444 ± 0.002	-8.28 ± 0.06	7.15 ± 0.02
0.1228	0.2499	35	-14.81 ± 0.11	0.621 ± 0.003	-9.19 ± 0.07	6.96 ± 0.01
0.2947	0.4986	15	-91.81 ± 0.89	0.120 ± 0.001	-11.02 ± 0.11	7.11 ± 0.04
0.2947	0.4986	25	-49.44 ± 0.46	0.253 ± 0.001	-12.50 ± 0.12	7.24 ± 0.02
0.2947	0.4986	35	-31.98 ± 0.35	0.405 ± 0.001	-12.94 ± 0.14	6.86 ± 0.03
0.5568	0.7494	15	-72.04 ± 0.50	0.238 ± 0.001	-17.13 ± 0.12	7.89 ± 0.03
0.5568	0.7494	25	-38.99 ± 0.18	0.434 ± 0.001	-16.93 ± 0.08	7.57 ± 0.02
0.5568	0.7494	35	-26.86 ± 0.14	0.639 ± 0.002	-17.17 ± 0.09	7.31 ± 0.02

Aceton/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1224	0.2492	15	-12.60 ± 0.07	0.497 ± 0.002	-6.26 ± 0.04	7.21 ± 0.01
0.1224	0.2492	25	-10.43 ± 0.06	0.667 ± 0.003	-6.95 ± 0.04	7.04 ± 0.02
0.1224	0.2492	35	-8.90 ± 0.05	0.862 ± 0.003	-7.67 ± 0.04	6.83 ± 0.01
0.2955	0.4996	15	-36.48 ± 0.19	0.236 ± 0.001	-8.62 ± 0.05	6.95 ± 0.02
0.2955	0.4996	25	-23.92 ± 0.13	0.389 ± 0.001	-9.29 ± 0.05	6.92 ± 0.02
0.2955	0.4996	35	-17.58 ± 0.09	0.561 ± 0.002	-9.87 ± 0.05	6.75 ± 0.01
0.5534	0.7468	15	-33.28 ± 0.36	0.367 ± 0.002	-12.22 ± 0.13	7.43 ± 0.04
0.5534	0.7468	25	-22.07 ± 0.28	0.564 ± 0.002	-12.44 ± 0.16	7.33 ± 0.02
0.5534	0.7468	35	-16.48 ± 0.26	0.777 ± 0.002	-12.81 ± 0.20	7.18 ± 0.04

Cyclohexan/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0640	0.1009	25	-3.07 ± 0.10	0.609 ± 0.020	-1.87 ± 0.06	7.24 ± 0.02
0.0640	0.1009	40	-3.03 ± 0.10	0.859 ± 0.030	-2.60 ± 0.08	6.91 ± 0.02
0.0640	0.1009	55	-2.80 ± 0.07	1.040 ± 0.019	-2.92 ± 0.08	6.56 ± 0.01
0.1344	0.2032	10	-3.13 ± 0.07	0.394 ± 0.002	-1.23 ± 0.03	7.92 ± 0.01
0.1344	0.2032	25	-2.97 ± 0.06	0.578 ± 0.002	-1.72 ± 0.04	7.55 ± 0.01
0.1344	0.2032	40	-2.93 ± 0.06	0.811 ± 0.010	-2.38 ± 0.05	7.18 ± 0.01
0.1344	0.2032	55	-2.73 ± 0.06	1.073 ± 0.006	-2.93 ± 0.06	6.83 ± 0.01
0.2466	0.3497	10	-3.05 ± 0.05	0.428 ± 0.002	-1.30 ± 0.02	7.95 ± 0.00
0.2466	0.3497	25	-3.00 ± 0.05	0.635 ± 0.001	-1.90 ± 0.03	7.57 ± 0.01
0.2466	0.3497	40	-2.90 ± 0.04	0.884 ± 0.002	-2.57 ± 0.04	7.18 ± 0.00
0.2466	0.3497	55	-2.76 ± 0.04	1.172 ± 0.003	-3.23 ± 0.05	6.82 ± 0.01
0.3767	0.4982	10	-3.15 ± 0.04	0.477 ± 0.001	-1.50 ± 0.02	8.00 ± 0.01
0.3767	0.4982	25	-3.06 ± 0.04	0.699 ± 0.001	-2.14 ± 0.03	7.63 ± 0.01
0.3767	0.4982	40	-2.97 ± 0.04	0.981 ± 0.003	-2.92 ± 0.04	7.25 ± 0.01
0.3767	0.4982	55	-2.83 ± 0.04	1.291 ± 0.004	-3.66 ± 0.05	6.86 ± 0.01
0.5290	0.6485	10	-3.38 ± 0.03	0.534 ± 0.003	-1.81 ± 0.02	8.13 ± 0.01
0.5290	0.6485	25	-3.19 ± 0.03	0.785 ± 0.002	-2.51 ± 0.02	7.74 ± 0.01
0.5290	0.6485	40	-3.05 ± 0.03	1.066 ± 0.002	-3.25 ± 0.03	7.33 ± 0.01
0.5290	0.6485	55	-2.90 ± 0.02	1.427 ± 0.018	-4.13 ± 0.04	6.96 ± 0.01
0.6898	0.7851	10	-3.69 ± 0.05	0.614 ± 0.002	-2.26 ± 0.03	8.31 ± 0.01
0.6898	0.7851	25	-3.34 ± 0.05	0.894 ± 0.003	-2.99 ± 0.04	7.87 ± 0.01
0.6898	0.7851	40	-3.14 ± 0.04	1.212 ± 0.004	-3.81 ± 0.05	7.44 ± 0.01
0.6898	0.7851	55	-2.97 ± 0.04	1.598 ± 0.005	-4.75 ± 0.06	7.05 ± 0.01

Cyclohexan/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1308	0.1982	10	-0.90 ± 0.03	0.67 ± 0.01	-0.60 ± 0.02	7.82 ± 0.01
0.1308	0.1982	25	-0.95 ± 0.03	0.86 ± 0.01	-0.82 ± 0.02	7.43 ± 0.01
0.1308	0.1982	40	-1.01 ± 0.03	1.15 ± 0.02	-1.16 ± 0.03	7.08 ± 0.03
0.1308	0.1982	55	-1.05 ± 0.03	1.37 ± 0.01	-1.43 ± 0.04	6.69 ± 0.01
0.2542	0.3590	10	-0.75 ± 0.03	0.62 ± 0.02	-0.46 ± 0.02	7.92 ± 0.02
0.2542	0.3590	25	-0.83 ± 0.03	0.98 ± 0.03	-0.82 ± 0.03	7.55 ± 0.02
0.2542	0.3590	40	-0.91 ± 0.03	1.08 ± 0.05	-0.98 ± 0.03	7.14 ± 0.02
0.2542	0.3590	55	-1.02 ± 0.03	1.51 ± 0.02	-1.54 ± 0.04	6.78 ± 0.01
0.3793	0.5009	10	-0.75 ± 0.02	0.70 ± 0.02	-0.52 ± 0.01	8.02 ± 0.01
0.3793	0.5009	25	-0.91 ± 0.01	0.95 ± 0.01	-0.86 ± 0.01	7.62 ± 0.01
0.3793	0.5009	40	-1.00 ± 0.01	1.27 ± 0.01	-1.26 ± 0.02	7.24 ± 0.01
0.3793	0.5009	55	-1.05 ± 0.01	1.61 ± 0.01	-1.68 ± 0.02	6.86 ± 0.01
0.5097	0.6307	10	-0.85 ± 0.02	0.74 ± 0.02	-0.64 ± 0.01	8.08 ± 0.01
0.5097	0.6307	25	-0.95 ± 0.01	1.01 ± 0.01	-0.96 ± 0.01	7.66 ± 0.01
0.5097	0.6307	40	-1.07 ± 0.01	1.34 ± 0.01	-1.43 ± 0.02	7.26 ± 0.01
0.5097	0.6307	55	-1.12 ± 0.01	1.72 ± 0.02	-1.92 ± 0.02	6.89 ± 0.01
0.7136	0.8036	10	-1.14 ± 0.02	0.75 ± 0.02	-0.85 ± 0.02	8.28 ± 0.01
0.7136	0.8036	25	-1.17 ± 0.02	1.06 ± 0.01	-1.24 ± 0.02	7.85 ± 0.01
0.7136	0.8036	40	-1.22 ± 0.03	1.46 ± 0.01	-1.78 ± 0.04	7.45 ± 0.01
0.7136	0.8036	55	-1.22 ± 0.02	1.86 ± 0.05	-2.27 ± 0.05	7.05 ± 0.01

Cyclohexan-d₁₂/cis-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0707	0.0986	25	-2.09 ± 0.05	0.61 ± 0.02	-1.26 ± 0.03	7.16 ± 0.01
0.0707	0.0986	40	-2.24 ± 0.06	0.89 ± 0.03	-1.99 ± 0.05	6.81 ± 0.01
0.0707	0.0986	55	-1.89 ± 0.04	1.16 ± 0.03	-2.20 ± 0.05	6.50 ± 0.01
0.1577	0.2120	10	-2.13 ± 0.04	0.39 ± 0.01	-0.84 ± 0.02	7.61 ± 0.01
0.1577	0.2120	25	-2.05 ± 0.04	0.57 ± 0.00	-1.18 ± 0.02	7.23 ± 0.01
0.1577	0.2120	40	-2.00 ± 0.04	0.80 ± 0.00	-1.61 ± 0.03	6.87 ± 0.01
0.1577	0.2120	55	-1.96 ± 0.04	1.06 ± 0.01	-2.07 ± 0.04	6.51 ± 0.01
0.2321	0.3027	10	-2.14 ± 0.03	0.40 ± 0.00	-0.86 ± 0.01	7.53 ± 0.01
0.2321	0.3027	25	-2.11 ± 0.03	0.61 ± 0.01	-1.28 ± 0.02	7.14 ± 0.01
0.2321	0.3027	40	-2.06 ± 0.03	0.84 ± 0.01	-1.73 ± 0.03	6.77 ± 0.01
0.2321	0.3027	55	-1.98 ± 0.03	1.11 ± 0.01	-2.20 ± 0.03	6.41 ± 0.01
0.3152	0.3980	10	-2.14 ± 0.03	0.42 ± 0.00	-0.90 ± 0.01	7.43 ± 0.01
0.3152	0.3980	25	-2.12 ± 0.02	0.64 ± 0.00	-1.36 ± 0.02	7.03 ± 0.01
0.3152	0.3980	40	-2.08 ± 0.02	0.89 ± 0.01	-1.86 ± 0.02	6.66 ± 0.01
0.3152	0.3980	55	-1.99 ± 0.02	1.18 ± 0.01	-2.34 ± 0.03	6.31 ± 0.01
0.4123	0.5020	10	-2.21 ± 0.02	0.47 ± 0.00	-1.03 ± 0.01	7.27 ± 0.01
0.4123	0.5020	25	-2.14 ± 0.02	0.68 ± 0.00	-1.46 ± 0.01	6.91 ± 0.01
0.4123	0.5020	40	-2.13 ± 0.02	0.93 ± 0.01	-1.99 ± 0.02	6.53 ± 0.01
0.4123	0.5020	55	-2.04 ± 0.02	1.24 ± 0.01	-2.54 ± 0.02	6.19 ± 0.01
0.5166	0.6056	10	-2.37 ± 0.02	0.50 ± 0.00	-1.18 ± 0.01	7.15 ± 0.01
0.5166	0.6056	25	-2.26 ± 0.02	0.73 ± 0.00	-1.64 ± 0.01	6.77 ± 0.01
0.5166	0.6056	40	-2.19 ± 0.02	1.03 ± 0.01	-2.25 ± 0.02	6.41 ± 0.01
0.5166	0.6056	55	-2.05 ± 0.02	1.35 ± 0.02	-2.76 ± 0.02	6.06 ± 0.01
0.6207	0.7016	10	-2.55 ± 0.03	0.54 ± 0.00	-1.38 ± 0.01	7.06 ± 0.01
0.6207	0.7016	25	-2.38 ± 0.02	0.79 ± 0.00	-1.88 ± 0.02	6.67 ± 0.01
0.6207	0.7016	40	-2.26 ± 0.02	1.09 ± 0.01	-2.46 ± 0.03	6.30 ± 0.01
0.6207	0.7016	55	-2.13 ± 0.02	1.46 ± 0.01	-3.10 ± 0.03	5.96 ± 0.01

Cyclohexan-d₁₂/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10 ⁻³ K ⁻¹	D / 10 ⁻⁵ cm ² /s	D_T / 10 ⁻⁸ cm ² /(Ks)	D_{th} / 10 ⁻⁴ cm ² /s
0.1479	0.1996	10	-0.03±0.01	0.76±0.17	-0.03±0.01	7.59±0.01
0.1479	0.1996	25	-0.12±0.01	1.01±0.14	-0.12±0.01	7.17±0.01
0.1479	0.1996	40	-0.21±0.01	0.83±0.08	-0.18±0.01	6.77±0.01
0.1479	0.1996	55	-0.29±0.02	1.34±0.13	-0.39±0.02	6.41±0.01
0.2793	0.3577	10	+0.12±0.01	0.54±0.02	+0.06±0.00	7.36±0.01
0.2793	0.3577	25	-0.06±0.01	1.20±0.17	-0.07±0.01	6.99±0.01
0.2793	0.3577	40	-0.16±0.01	0.91±0.12	-0.15±0.01	6.61±0.01
0.2793	0.3577	55	-0.26±0.01	1.43±0.06	-0.37±0.01	6.28±0.01
0.7301	0.7954	10	-0.16±0.01	0.68±0.14	-0.11±0.01	6.86±0.01
0.7301	0.7954	25	-0.24±0.01	0.97±0.10	-0.24±0.01	6.48±0.01
0.7301	0.7954	40	-0.33±0.01	1.29±0.05	-0.43±0.01	6.14±0.01
0.7301	0.7954	55	-0.41±0.01	1.49±0.07	-0.62±0.02	5.81±0.01

***cis*-Decalin/*trans*-Decalin:**

c	x	T/ °C	S_T / 10 ⁻³ K ⁻¹	D / 10 ⁻⁵ cm ² /s	D_T / 10 ⁻⁸ cm ² /(Ks)	D_{th} / 10 ⁻⁴ cm ² /s
0.0998	0.0998	25	3.14±0.33	0.75±0.08	2.37±0.25	7.14±0.02
0.1997	0.1997	10	3.06±0.25	0.46±0.02	1.41±0.11	7.52±0.02
0.1997	0.1997	25	3.08±0.26	0.53±0.04	1.63±0.14	7.15±0.03
0.1997	0.1997	40	2.79±0.24	0.70±0.02	1.96±0.17	6.78±0.01
0.1997	0.1997	55	2.90±0.23	0.86±0.01	2.50±0.20	6.42±0.01
0.2002	0.2002	25	2.93±0.22	0.67±0.03	1.97±0.15	7.38±0.01
0.3185	0.3185	25	2.96±0.15	0.57±0.01	1.70±0.09	7.42±0.01
0.4998	0.4998	25	2.85±0.09	0.53±0.00	1.50±0.05	7.39±0.01
0.4998	0.4988	10	3.45±0.12	0.40±0.01	1.39±0.05	7.52±0.02
0.4998	0.4988	25	3.26±0.11	0.53±0.02	1.72±0.06	7.13±0.02
0.4998	0.4988	40	2.71±0.09	0.66±0.01	1.78±0.06	6.84±0.02
0.4998	0.4988	55	2.57±0.09	0.86±0.01	2.20±0.08	6.53±0.02
0.6520	0.6520	25	2.81±0.14	0.55±0.01	1.55±0.08	7.40±0.01
0.6540	0.6540	25	2.74±0.14	0.49±0.01	1.35±0.07	7.43±0.01
0.8020	0.8020	10	3.20±0.26	0.37±0.01	1.18±0.10	7.57±0.02
0.8020	0.8020	25	2.94±0.23	0.57±0.04	1.67±0.13	7.22±0.01
0.8020	0.8020	40	2.46±0.21	0.60±0.03	1.48±0.13	6.86±0.02
0.8020	0.8020	55	2.84±0.23	0.66±0.03	1.89±0.15	6.50±0.02
0.8053	0.8053	25	2.79±0.23	0.41±0.01	1.14±0.09	7.44±0.01
0.9024	0.9024	25	2.64±0.28	0.56±0.03	1.47±0.16	7.22±0.01

Dodecan/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2905	0.2495	15	-11.21 ± 0.07	0.427 ± 0.001	-4.79 ± 0.03	7.61 ± 0.01
0.2905	0.2495	25	-10.56 ± 0.06	0.544 ± 0.001	-5.74 ± 0.03	7.38 ± 0.01
0.2905	0.2495	35	-9.93 ± 0.06	0.676 ± 0.001	-6.71 ± 0.04	7.19 ± 0.01
0.5519	0.5000	15	-9.83 ± 0.04	0.537 ± 0.001	-5.28 ± 0.02	7.64 ± 0.02
0.5519	0.5000	25	-9.31 ± 0.04	0.675 ± 0.002	-6.28 ± 0.03	7.43 ± 0.01
0.5519	0.5000	35	-8.80 ± 0.04	0.825 ± 0.002	-7.26 ± 0.03	7.26 ± 0.01
0.7843	0.7469	15	-9.08 ± 0.08	0.639 ± 0.005	-5.80 ± 0.05	7.89 ± 0.02
0.7843	0.7469	25	-8.65 ± 0.08	0.797 ± 0.002	-6.89 ± 0.06	7.67 ± 0.01
0.7843	0.7469	35	-8.18 ± 0.07	0.974 ± 0.004	-7.97 ± 0.07	7.50 ± 0.02

Dodecan/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2927	0.2514	15	-7.05 ± 0.05	0.587 ± 0.003	-4.14 ± 0.03	7.46 ± 0.01
0.2927	0.2514	25	-6.73 ± 0.05	0.718 ± 0.001	-4.83 ± 0.04	7.24 ± 0.01
0.2927	0.2514	35	-6.42 ± 0.05	0.867 ± 0.002	-5.57 ± 0.04	7.03 ± 0.01
0.5527	0.5008	15	-6.50 ± 0.03	0.663 ± 0.003	-4.31 ± 0.02	7.66 ± 0.01
0.5527	0.5008	25	-6.28 ± 0.03	0.818 ± 0.004	-5.13 ± 0.03	7.44 ± 0.01
0.5527	0.5008	35	-6.05 ± 0.03	0.993 ± 0.002	-6.01 ± 0.03	7.23 ± 0.01
0.7865	0.7494	15	-6.22 ± 0.07	0.733 ± 0.003	-4.56 ± 0.05	7.85 ± 0.02
0.7865	0.7494	25	-6.02 ± 0.06	0.887 ± 0.004	-5.34 ± 0.06	7.69 ± 0.02
0.7865	0.7494	35	-5.85 ± 0.07	1.084 ± 0.004	-6.34 ± 0.08	7.53 ± 0.01

Hexan/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1724	0.2505	25	-11.98 ± 0.07	0.995 ± 0.002	-11.92 ± 0.07	7.192 ± 0.01
0.3829	0.4988	25	-11.91 ± 0.05	1.404 ± 0.003	-16.72 ± 0.08	7.27 ± 0.01
0.6515	0.7499	25	-11.14 ± 0.05	2.025 ± 0.004	-22.55 ± 0.10	7.31 ± 0.01
0.6515	0.7499	25	-11.18 ± 0.05	2.013 ± 0.003	-22.51 ± 0.10	7.36 ± 0.01

Hexan/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1727	0.2508	25	-8.49 ± 0.05	1.306 ± 0.004	-11.08 ± 0.07	7.23 ± 0.01
0.3830	0.4990	25	-8.76 ± 0.03	1.687 ± 0.004	-14.77 ± 0.05	7.23 ± 0.01
0.6404	0.7490	25	-8.71 ± 0.04	2.233 ± 0.003	-19.45 ± 0.08	7.39 ± 0.01

Isobutylbenzol/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2441	0.2496	15	-2.43 ± 0.07	0.60 ± 0.01	-1.46 ± 0.04	7.40 ± 0.02
0.2441	0.2496	25	-2.17 ± 0.06	0.92 ± 0.02	-2.00 ± 0.06	7.16 ± 0.01
0.2441	0.2496	35	-2.32 ± 0.07	1.04 ± 0.03	-2.40 ± 0.08	6.96 ± 0.01
0.4941	0.5015	15	-2.19 ± 0.04	0.66 ± 0.02	-1.44 ± 0.03	7.42 ± 0.01
0.4941	0.5015	25	-2.05 ± 0.03	0.94 ± 0.01	-1.92 ± 0.03	7.19 ± 0.00
0.4941	0.5015	35	-1.90 ± 0.06	1.26 ± 0.04	-2.40 ± 0.07	6.98 ± 0.02
0.7441	0.7497	15	-1.65 ± 0.04	0.78 ± 0.02	-1.29 ± 0.03	7.52 ± 0.01
0.7441	0.7497	25	-1.56 ± 0.04	1.07 ± 0.02	-1.67 ± 0.05	7.31 ± 0.01
0.7441	0.7497	35	-1.51 ± 0.04	1.25 ± 0.04	-1.88 ± 0.05	7.10 ± 0.01

Tetralin/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2433	0.2516	15	-2.19 ± 0.02	0.356 ± 0.002	-0.78 ± 0.01	7.53 ± 0.02
0.2433	0.2516	25	-2.26 ± 0.02	0.463 ± 0.006	-1.05 ± 0.01	7.35 ± 0.02
0.2433	0.2516	35	-2.02 ± 0.02	0.575 ± 0.003	-1.16 ± 0.01	7.12 ± 0.02
0.3828	0.3934	15	-2.02 ± 0.01	0.365 ± 0.001	-0.74 ± 0.01	7.56 ± 0.01
0.3828	0.3934	25	-2.04 ± 0.01	0.476 ± 0.001	-0.97 ± 0.01	7.38 ± 0.01
0.3828	0.3934	35	-1.83 ± 0.02	0.585 ± 0.003	-1.07 ± 0.01	7.13 ± 0.01
0.4909	0.5021	15	-1.85 ± 0.02	0.378 ± 0.002	-0.70 ± 0.01	7.61 ± 0.03
0.4909	0.5021	25	-1.79 ± 0.02	0.481 ± 0.003	-0.86 ± 0.01	7.41 ± 0.03
0.4909	0.5021	35	-1.67 ± 0.02	0.591 ± 0.005	-0.99 ± 0.01	7.20 ± 0.03
0.7422	0.7570	15	-1.40 ± 0.01	0.396 ± 0.001	-0.56 ± 0.01	7.69 ± 0.01
0.7422	0.7570	25	-1.37 ± 0.01	0.517 ± 0.004	-0.71 ± 0.01	7.50 ± 0.01
0.7422	0.7570	35	-1.31 ± 0.01	0.623 ± 0.003	-0.82 ± 0.01	7.31 ± 0.01

Tetralin/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.2410	0.2493	15	1.09 ± 0.01	0.538 ± 0.003	0.586 ± 0.006	7.46 ± 0.01
0.2410	0.2493	25	0.91 ± 0.01	0.679 ± 0.005	0.623 ± 0.005	7.23 ± 0.01
0.2410	0.2493	35	0.90 ± 0.01	0.775 ± 0.004	0.697 ± 0.007	7.00 ± 0.01
0.4882	0.4994	15	1.31 ± 0.01	0.500 ± 0.002	0.655 ± 0.002	7.54 ± 0.01
0.4882	0.4994	25	1.15 ± 0.01	0.615 ± 0.003	0.709 ± 0.003	7.31 ± 0.01
0.4882	0.4994	35	1.03 ± 0.01	0.768 ± 0.003	0.790 ± 0.004	7.11 ± 0.01
0.7416	0.7501	15	1.54 ± 0.02	0.478 ± 0.002	0.734 ± 0.009	7.65 ± 0.01
0.7416	0.7501	25	1.35 ± 0.01	0.594 ± 0.002	0.800 ± 0.005	7.45 ± 0.01
0.7416	0.7501	35	1.24 ± 0.01	0.766 ± 0.004	0.948 ± 0.006	7.25 ± 0.01

Toluol/*cis*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1825	0.2509	15	-6.88 ± 0.31	0.68 ± 0.00	-4.68 ± 0.21	7.62 ± 0.02
0.1825	0.2509	25	-5.95 ± 0.29	0.88 ± 0.01	-5.27 ± 0.26	7.38 ± 0.02
0.1825	0.2509	35	-5.23 ± 0.30	1.10 ± 0.02	-5.77 ± 0.34	7.14 ± 0.01
0.3997	0.4998	15	-7.37 ± 0.14	0.88 ± 0.01	-6.44 ± 0.12	7.87 ± 0.02
0.3997	0.4998	25	-6.78 ± 0.15	1.09 ± 0.01	-7.40 ± 0.17	7.63 ± 0.01
0.3997	0.4998	35	-6.41 ± 0.16	1.31 ± 0.02	-8.36 ± 0.21	7.38 ± 0.02
0.6666	0.7500	15	-6.11 ± 0.11	1.15 ± 0.01	-7.01 ± 0.12	8.24 ± 0.01
0.6666	0.7500	25	-5.74 ± 0.11	1.38 ± 0.01	-7.94 ± 0.15	8.00 ± 0.01
0.6666	0.7500	35	-5.02 ± 0.11	1.67 ± 0.01	-8.40 ± 0.18	7.70 ± 0.01

Toluol/*trans*-Decalin:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1814	0.2496	15	-4.59 ± 0.11	0.90 ± 0.01	-4.12 ± 0.10	7.57 ± 0.01
0.1814	0.2496	25	-4.18 ± 0.10	1.12 ± 0.01	-4.67 ± 0.11	7.30 ± 0.01
0.1814	0.2496	35	-3.62 ± 0.10	1.37 ± 0.02	-4.97 ± 0.14	7.06 ± 0.01
0.3990	0.4990	15	-4.28 ± 0.05	1.06 ± 0.01	-4.52 ± 0.05	7.78 ± 0.01
0.3990	0.4990	25	-3.91 ± 0.04	1.29 ± 0.01	-5.04 ± 0.06	7.54 ± 0.01
0.3990	0.4990	35	-3.65 ± 0.04	1.51 ± 0.01	-5.50 ± 0.06	7.29 ± 0.01
0.6644	0.7482	15	-3.58 ± 0.04	1.23 ± 0.00	-4.38 ± 0.05	8.18 ± 0.01
0.6644	0.7482	25	-3.32 ± 0.04	1.51 ± 0.01	-5.01 ± 0.06	7.91 ± 0.01
0.6644	0.7482	35	-3.16 ± 0.04	1.73 ± 0.02	-5.47 ± 0.07	7.67 ± 0.01

1,2-Dibromethan/Dodecan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1001	0.0916	20	10.73 ± 0.3	1.21 ± 0.02	12.96 ± 0.41	7.76 ± 0.02
0.1001	0.0916	25	10.62 ± 0.3	1.29 ± 0.03	13.66 ± 0.43	7.69 ± 0.01
0.1001	0.0916	40	10.33 ± 0.3	1.65 ± 0.03	17.01 ± 0.55	7.44 ± 0.02
0.2046	0.1891	20	9.80 ± 0.2	1.02 ± 0.02	9.96 ± 0.16	7.55 ± 0.02
0.2046	0.1891	25	9.49 ± 0.2	1.14 ± 0.02	10.82 ± 0.18	7.50 ± 0.01
0.2046	0.1891	40	8.88 ± 0.2	1.49 ± 0.03	13.21 ± 0.22	7.29 ± 0.02
0.5249	0.5005	20	18.69 ± 0.2	0.55 ± 0.01	10.23 ± 0.11	6.85 ± 0.01
0.5249	0.5005	25	17.67 ± 0.2	0.62 ± 0.01	11.00 ± 0.12	6.78 ± 0.01
0.5249	0.5005	40	15.17 ± 0.2	0.87 ± 0.02	13.17 ± 0.15	6.55 ± 0.01
0.7672	0.7493	20	48.01 ± 0.7	0.29 ± 0.01	14.02 ± 0.19	6.17 ± 0.01
0.7672	0.7493	25	43.74 ± 0.6	0.34 ± 0.01	15.04 ± 0.21	6.13 ± 0.01
0.7672	0.7493	40	34.61 ± 0.5	0.52 ± 0.01	18.05 ± 0.25	6.01 ± 0.01

2,3-Dibrombutan/Dodecan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0998	0.0804	20	15.8±1.2	0.89±0.02	14.10±1.00	7.76±0.02
0.0998	0.0804	25	15.5±1.1	0.98±0.02	15.20±1.10	7.67±0.01
0.0998	0.0804	40	14.7±1.1	1.27±0.03	18.50±1.40	7.43±0.02
0.2087	0.1722	20	11.4±0.4	0.82±0.02	9.38±0.31	7.50±0.02
0.2087	0.1722	25	11.1±0.4	0.91±0.02	10.10±0.33	7.48±0.01
0.2087	0.1722	40	10.3±0.4	1.21±0.02	12.46±0.41	7.25±0.02
0.5035	0.4445	20	11.7±0.1	0.62±0.01	7.23±0.09	6.87±0.03
0.5035	0.4445	25	11.4±0.1	0.70±0.01	7.96±0.09	6.82±0.02
0.5035	0.4445	40	10.4±0.1	0.98±0.02	10.18±0.12	6.59±0.04

***trans*-1,2-Dibromocyclohexan/Dodecan:**

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0999	0.0725	20	29.6±1.4	0.71±0.01	21.00±0.98	7.73±0.01
0.0999	0.0725	25	28.8±1.3	0.78±0.02	22.60±1.10	7.66±0.01
0.0999	0.0725	40	26.7±1.2	1.05±0.02	27.90±1.30	7.40±0.01
0.2041	0.1529	20	20.6±0.5	0.62±0.01	12.71±0.28	7.48±0.02
0.2041	0.1529	25	20.0±0.5	0.69±0.01	13.76±0.31	7.43±0.01
0.2041	0.1529	40	18.4±0.4	0.91±0.02	16.82±0.37	7.18±0.02
0.5881	0.5012	20	23.1±0.2	0.30±0.01	6.82±0.07	6.34±0.02
0.5881	0.5012	25	22.1±0.2	0.34±0.01	7.42±0.08	6.29±0.01
0.5881	0.5012	40	19.4±0.2	0.47±0.01	9.20±0.10	6.08±0.02
0.7649	0.6961	20	29.8±0.4	0.21±0.00	6.28±0.07	5.95±0.02
0.7649	0.6961	25	28.4±0.3	0.24±0.00	6.89±0.08	5.94±0.01
0.7649	0.6961	40	24.8±0.3	0.35±0.01	8.76±0.10	5.76±0.01

1,2-Dibromethan/Squalan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0998	0.1997	5	2.53±0.29	0.099±0.005	0.250±0.029	7.60±0.04
0.0998	0.1997	15	3.12±0.30	0.141±0.003	0.439±0.042	7.48±0.02
0.0998	0.1997	25	3.45±0.33	0.188±0.008	0.648±0.063	7.31±0.02
0.0998	0.1997	60	4.01±0.39	0.536±0.022	2.150±0.210	6.87±0.03
0.1995	0.3594	5	1.69±0.07	0.111±0.002	0.187±0.008	7.70±0.02
0.1995	0.3594	15	2.14±0.10	0.148±0.012	0.317±0.015	7.62±0.04
0.1995	0.3594	25	2.50±0.12	0.221±0.003	0.554±0.025	7.41±0.01
0.1995	0.3594	60	2.90±0.15	0.557±0.022	1.618±0.082	6.97±0.02
0.2994	0.4903	5	1.83±0.04	0.109±0.001	0.199±0.004	7.50±0.01
0.2994	0.4903	15	2.43±0.06	0.160±0.001	0.390±0.009	7.31±0.01
0.2994	0.4903	25	2.70±0.10	0.227±0.001	0.614±0.023	7.21±0.01
0.2994	0.4903	60	2.97±0.26	0.617±0.007	1.840±0.160	6.85±0.02

1,3-Dibrompropan/Squalan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.1026	0.1932	5	3.46±0.31	0.072±0.001	0.25±0.02	7.93±0.02
0.1026	0.1932	15	3.94±0.35	0.120±0.002	0.47±0.04	7.76±0.01
0.1026	0.1932	25	3.81±0.35	0.174±0.013	0.66±0.06	7.58±0.02
0.1026	0.1932	60	3.87±0.34	0.447±0.012	1.73±0.15	7.13±0.02
0.1986	0.3416	5	2.95±0.14	0.073±0.001	0.22±0.01	7.63±0.03
0.1986	0.3416	15	3.24±0.16	0.108±0.001	0.35±0.02	7.58±0.04
0.1986	0.3416	25	3.65±0.19	0.153±0.002	0.56±0.03	7.36±0.04
0.1986	0.3416	60	3.97±0.20	0.422±0.009	1.67±0.09	6.89±0.02
0.2994	0.4723	5	3.56±0.09	0.064±0.000	0.23±0.01	7.51±0.01
0.2994	0.4723	15	3.97±0.10	0.099±0.001	0.39±0.01	7.37±0.02
0.2994	0.4723	25	4.19±0.11	0.142±0.001	0.60±0.02	7.23±0.02
0.2994	0.4723	60	4.14±0.11	0.434±0.002	1.79±0.05	6.83±0.01

***trans*-1,2-Dibromocyclohexan/Squalan:**

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0998	0.1624	5	9.94±0.46	0.0328±0.0002	0.33±0.02	7.46±0.06
0.0998	0.1624	15	9.76±0.46	0.0615±0.0008	0.60±0.03	7.43±0.03
0.0998	0.1624	25	9.83±0.47	0.0879±0.0010	0.86±0.04	7.22±0.03
0.0998	0.1624	60	9.15±0.45	0.3062±0.0034	2.80±0.14	6.77±0.02
0.1999	0.3040	5	9.64±0.26	0.0309±0.0001	0.30±0.01	7.28±0.02
0.1999	0.3040	15	9.58±0.27	0.0552±0.0001	0.53±0.01	7.15±0.02
0.1999	0.3040	25	9.26±0.26	0.0853±0.0002	0.79±0.02	7.00±0.01
0.1999	0.3040	60	8.36±0.24	0.2849±0.0010	2.38±0.07	6.59±0.02
0.2981	0.4260	5	9.90±0.16	0.0301±0.0001	0.30±0.01	7.03±0.01
0.2981	0.4260	15	9.63±0.16	0.0518±0.0001	0.50±0.01	6.93±0.01
0.2981	0.4260	25	9.30±0.16	0.0812±0.0001	0.75±0.01	6.81±0.01
0.2981	0.4260	60	8.26±0.14	0.2657±0.0004	2.20±0.04	6.44±0.01

1,6-Dibromhexan/Hexan:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0592	0.0217	15	20.66±0.63	2.371±0.019	49.0±1.5	8.08±0.02
0.0592	0.0217	25	20.03±0.60	2.664±0.011	53.4±1.6	7.79±0.01
0.0592	0.0217	35	18.68±0.59	3.156±0.048	58.9±1.9	7.55±0.02
0.2383	0.0995	15	21.10±0.22	1.451±0.003	30.6±0.3	7.76±0.02
0.2383	0.0995	25	19.28±0.20	1.729±0.004	33.3±0.4	7.50±0.02
0.2383	0.0995	35	17.65±0.19	2.024±0.005	35.7±0.4	7.25±0.02
0.4854	0.2499	15	31.29±0.31	0.731±0.002	22.9±0.2	7.49±0.02
0.4854	0.2499	25	27.13±0.29	0.916±0.002	24.8±0.3	7.27±0.02
0.4854	0.2499	35	23.98±0.29	1.118±0.003	26.8±0.3	7.07±0.03
0.7312	0.4900	15	36.39±0.54	0.470±0.002	17.1±0.3	6.66±0.02
0.7312	0.4900	25	31.64±0.51	0.597±0.002	18.9±0.3	6.54±0.01
0.7312	0.4900	35	27.83±0.50	0.739±0.002	20.6±0.4	6.40±0.01
0.8922	0.7452	15	25.12±0.20	0.471±0.001	11.8±0.1	6.35±0.02
0.8922	0.7452	25	23.00±0.19	0.595±0.002	13.7±0.1	6.27±0.02
0.8922	0.7452	35	20.91±0.19	0.731±0.002	15.3±0.1	6.17±0.02
0.9426	0.8530	15	21.60±0.20	0.456±0.001	9.9±0.1	5.91±0.01
0.9426	0.8530	25	20.02±0.19	0.572±0.001	11.4±0.1	5.83±0.01
0.9426	0.8530	35	18.54±0.18	0.703±0.001	13.0±0.1	5.77±0.01

PS21200/Brombenzol:

c	x	T/ °C	S_T / 10^{-3} K^{-1}	D / $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_T / $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Ks})$	D_{th} / $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
0.0498	0.0004	25	57.6 ± 1.1	0.088 ± 0.001	5.08 ± 0.10	7.08 ± 0.03
0.0983	0.0008	25	48.4 ± 4.0	0.104 ± 0.001	5.04 ± 0.42	7.15 ± 0.03

B.4 Dichte und Viskosität

Die folgenden Dichten wurden mit einem Dichtemessgerät DMA 4100 mit einer Messgenauigkeit von 0.0001 g cm^{-3} von *Anton Paar* bestimmt. Die Viskositäten wurden mit einem automatischen Mikroviskosimeter AMVn (wenn nicht anders angegeben mit einer Kapillare 1.6) ebenfalls von *Anton Paar* gemessen. Die Wiederholbarkeit ist vom Hersteller mit $< 0.1\%$ angegeben. Die in den Tabellen aufgeführten Fehler sind statistisch aus mehreren Messungen berechnet. Die Viskositätsmessungen von Squalan bei $T = 253.15 \text{ K} - 273.15 \text{ K}$ wurden von Herrn M. Horn mit einem Ares-G2 von *Rheometrics* am Lehrstuhl Technische Mechanik und Strömungsmechanik der Universität Bayreuth durchgeführt.

Brombenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	1.5155	1.414 ± 0.002
283.15	1.5087	1.310 ± 0.002
288.15	1.5020	1.220 ± 0.002
293.15	1.4953	1.140 ± 0.002
298.15	1.4885	1.068 ± 0.001
303.15	1.4818	1.005 ± 0.001
308.15	1.4750	0.947 ± 0.001
313.15	1.4683	0.896 ± 0.001
318.15	1.4615	0.849 ± 0.001
323.15	1.4547	0.806 ± 0.001
328.15	1.4478	0.767 ± 0.001
333.15	1.4410	0.731 ± 0.001
338.15	1.4342	0.699 ± 0.002
343.15	1.4273	0.667 ± 0.001
348.15	1.4204	0.643 ± 0.002
353.15	1.4135	0.617 ± 0.002

Aceton:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	—	0.376 ± 0.003
280.15	—	0.369 ± 0.003
283.15	0.8016	0.358 ± 0.003
285.15	0.7993	0.350 ± 0.002
288.15	0.7960	0.341 ± 0.002
290.15	0.7937	0.335 ± 0.002
293.15	0.7903	0.326 ± 0.002
295.15	0.7880	0.320 ± 0.002
298.15	0.7846	0.313 ± 0.002
300.15	0.7823	0.307 ± 0.003
303.15	0.7788	0.298 ± 0.001
305.15	0.7765	0.293 ± 0.001
308.15	0.7730	0.286 ± 0.001
310.15	0.7706	0.282 ± 0.001
313.15	0.7671	0.275 ± 0.001
315.15	0.7648	0.271 ± 0.001
318.15	0.7612	0.265 ± 0.001

Chlorbenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	1.1225	0.973 ± 0.001
283.15	1.1171	0.909 ± 0.001
288.15	1.1117	0.851 ± 0.001
293.15	1.1064	0.800 ± 0.001
298.15	1.1010	0.754 ± 0.001
303.15	1.0956	0.712 ± 0.001
308.15	1.0902	0.675 ± 0.001
313.15	1.0848	0.640 ± 0.001
318.15	1.0793	0.609 ± 0.001
323.15	1.0739	0.579 ± 0.001
328.15	1.0684	0.554 ± 0.001
333.15	1.0629	0.530 ± 0.001
338.15	1.0574	0.506 ± 0.002
343.15	1.0519	0.486 ± 0.002
348.15	1.0464	0.467 ± 0.002
353.15	1.0408	0.450 ± 0.002

Cyclohexan:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
283.15	0.7882	1.178 ± 0.002
288.15	0.7835	1.073 ± 0.001
293.15	0.7788	0.981 ± 0.001
298.15	0.7741	0.901 ± 0.001
303.15	0.7694	0.831 ± 0.001
308.15	0.7647	0.768 ± 0.001
313.15	0.7599	0.712 ± 0.001
318.15	0.7551	0.661 ± 0.001
323.15	0.7502	0.618 ± 0.001
328.15	0.7454	0.578 ± 0.001
333.15	—	0.543 ± 0.001
338.15	0.7355	0.510 ± 0.001
343.15	—	0.480 ± 0.001
348.15	0.7255	—

***cis*-Decalin:**

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	—	4.739 ± 0.006
283.15	0.9036	4.169 ± 0.004
288.15	0.8998	3.694 ± 0.004
293.15	0.8960	3.295 ± 0.003
298.15	0.8922	2.956 ± 0.002
303.15	0.8884	2.666 ± 0.001
308.15	0.8846	2.416 ± 0.001
313.15	0.8808	2.200 ± 0.001
318.15	0.8770	2.011 ± 0.001
323.15	0.8732	1.846 ± 0.001
328.15	0.8694	1.700 ± 0.001
333.15	0.8656	1.571 ± 0.001
338.15	0.8617	1.457 ± 0.001
343.15	0.8579	1.356 ± 0.001
348.15	0.8541	1.264 ± 0.001

Cyclohexan-d₁₂:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
283.15	0.9035	1.240 ± 0.002
288.15	0.8981	1.129 ± 0.002
293.15	0.8927	1.033 ± 0.002
298.15	0.8872	0.948 ± 0.002
303.15	0.8817	0.874 ± 0.001
308.15	0.8762	0.809 ± 0.001
313.15	0.8706	0.751 ± 0.001
318.15	0.8650	0.698 ± 0.001
323.15	0.8594	0.651 ± 0.001
328.15	0.8537	0.609 ± 0.001
333.15	0.8480	0.572 ± 0.001
338.15	0.8422	0.537 ± 0.001
343.15	0.8364	0.506 ± 0.001
348.15	0.8305	—

***trans*-Decalin:**

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	—	2.820 ± 0.003
283.15	0.8760	2.540 ± 0.003
288.15	0.8726	2.299 ± 0.003
293.15	0.8692	2.092 ± 0.002
298.15	0.8657	1.911 ± 0.002
303.15	0.8620	1.752 ± 0.002
308.15	0.8583	1.615 ± 0.002
313.15	0.8545	1.492 ± 0.002
318.15	0.8508	1.383 ± 0.002
323.15	0.8470	1.287 ± 0.002
328.15	0.8433	1.200 ± 0.002
333.15	0.8395	1.121 ± 0.002
338.15	0.8357	1.051 ± 0.001
343.15	0.8319	0.988 ± 0.001
348.15	0.8281	0.930 ± 0.001

o-Dichlorbenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	1.3225	1.745 ± 0.002
283.15	1.3169	1.600 ± 0.002
288.15	1.3113	1.476 ± 0.002
293.15	1.3057	1.368 ± 0.001
298.15	1.3002	1.273 ± 0.001
303.15	1.2946	1.189 ± 0.001
308.15	1.2891	1.114 ± 0.001
313.15	1.2835	1.047 ± 0.001
318.15	1.2779	0.987 ± 0.001
323.15	1.2723	0.933 ± 0.001
328.15	1.2667	0.884 ± 0.001
333.15	1.2611	0.840 ± 0.001
338.15	1.2555	0.799 ± 0.001
343.15	1.2498	0.762 ± 0.001
348.15	1.2442	0.728 ± 0.001
353.15	1.2385	0.697 ± 0.001

Dodecan:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	—	1.979 ± 0.003
283.15	0.7561	1.781 ± 0.003
288.15	0.7525	1.612 ± 0.003
293.15	0.7488	1.468 ± 0.002
298.15	0.7452	1.343 ± 0.002
303.15	0.7416	1.235 ± 0.002
308.15	0.7380	1.141 ± 0.002
313.15	0.7343	1.058 ± 0.002
318.15	0.7307	0.984 ± 0.002
323.15	0.7270	0.918 ± 0.002
328.15	0.7233	0.860 ± 0.002
333.15	0.7196	0.808 ± 0.001
338.15	0.7160	0.760 ± 0.001
343.15	0.7122	0.716 ± 0.001
348.15	0.7085	0.677 ± 0.001

m-Dichlorbenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	1.3053	1.325 ± 0.002
283.15	1.2996	1.230 ± 0.002
288.15	1.2940	1.143 ± 0.002
293.15	1.2884	1.068 ± 0.002
298.15	1.2827	1.001 ± 0.002
303.15	1.2771	0.942 ± 0.002
308.15	1.2714	0.887 ± 0.002
313.15	1.2658	0.848 ± 0.005
318.15	1.2601	0.798 ± 0.002
323.15	1.2544	0.757 ± 0.002
328.15	1.2487	0.723 ± 0.001
333.15	1.2431	0.693 ± 0.002
338.15	1.2373	0.666 ± 0.003
343.15	1.2316	0.634 ± 0.002
348.15	1.2259	0.606 ± 0.001
353.15	1.2201	0.583 ± 0.001

Fluorbenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	1.0429	0.715 ± 0.001
283.15	1.0370	0.668 ± 0.001
288.15	1.0310	0.626 ± 0.001
293.15	1.0251	0.590 ± 0.001
298.15	1.0191	0.555 ± 0.001
303.15	1.0131	0.528 ± 0.002
308.15	1.0071	0.499 ± 0.002
313.15	1.0010	0.475 ± 0.002
318.15	0.9949	0.451 ± 0.002
323.15	0.9887	0.428 ± 0.002
328.15	0.9825	0.409 ± 0.002
333.15	0.9763	0.392 ± 0.003
338.15	0.9700	0.376 ± 0.003
343.15	0.9637	0.361 ± 0.003
348.15	0.9573	0.348 ± 0.003
353.15	0.9509	—

Hexan:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	0.6727	0.362 ± 0.0024
280.15	0.6710	—
283.15	0.6683	0.343 ± 0.002
285.15	0.6665	0.337 ± 0.002
288.15	0.6638	0.327 ± 0.002
290.15	0.6621	0.321 ± 0.002
293.15	0.6593	0.313 ± 0.002
295.15	0.6576	0.307 ± 0.002
298.15	0.6548	0.297
300.15	0.6530	0.292
303.15	0.6502	0.285
305.15	0.6485	0.280
308.15	0.6456	0.274
310.15	0.6438	0.269
313.15	0.6410	0.263
315.15	0.6392	0.253
318.15	0.6363	—
320.15	0.6345	—
323.15	0.6315	—

Isobutylbenzol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
278.15	—	1.357 ± 0.003
283.15	0.8612	1.240 ± 0.002
288.15	0.8572	1.138 ± 0.002
293.15	0.8531	1.050 ± 0.001
298.15	0.8490	0.973 ± 0.001
303.15	0.8449	0.905 ± 0.001
308.15	0.8408	0.844 ± 0.001
313.15	0.8368	0.791 ± 0.001
318.15	0.8327	0.742 ± 0.001
323.15	0.8286	0.698 ± 0.001
328.15	0.8244	0.658 ± 0.001
333.15	0.8203	0.623 ± 0.001
338.15	0.8162	0.590 ± 0.001
343.15	0.8120	0.561 ± 0.001
348.15	0.8079	0.533 ± 0.001

Squalan:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$	Meth.
253.15	—	592 ± 30	Ares
258.15	—	373 ± 19	Ares
263.15	—	241 ± 12	Ares
268.15	—	162 ± 8	Ares
273.15	—	113 ± 6	Ares
274.15	0.8210	—	—
275.15	0.8204	—	—
276.15	0.8197	—	—
277.15	0.8191	—	—
278.15	0.8185	82.31 ± 0.23	K. 3.0
279.15	0.8178	—	—
280.15	0.8172	—	—
281.15	0.8165	—	—
282.15	0.8159	—	—
283.15	0.8153	60 ± 3	Ares
283.15	0.8153	62.17 ± 0.08	K. 1.8
283.15	0.8153	61.07 ± 0.13	K. 3.0
288.15	0.8121	46.93 ± 0.05	K. 1.8
288.15	0.8121	46.30 ± 0.07	K. 3.0
293.15	0.8089	36 ± 2	Ares
293.15	0.8089	36.24 ± 0.04	K. 1.8
293.15	0.8089	36.90 ± 0.07	K. 3.0
298.15	0.8057	28.52 ± 0.04	K. 1.8
298.15	0.8057	28.36 ± 0.08	K. 3.0
303.15	0.8025	22.86 ± 0.04	K. 1.8
303.15	0.8025	22.81 ± 0.10	K. 3.0
308.15	0.7993	18.62 ± 0.04	K. 1.8
308.15	0.7993	18.64 ± 0.11	K. 3.0
313.15	0.7961	15.39 ± 0.04	K. 1.8
318.15	0.7929	12.87 ± 0.04	K. 1.8
323.15	0.7897	10.90 ± 0.04	K. 1.8
328.15	0.7865	9.32 ± 0.04	K. 1.8
333.15	0.7833	8.05 ± 0.04	K. 1.8
338.15	0.7801	7.01 ± 0.04	K. 1.8
343.15	0.7769	6.15 ± 0.04	K. 1.8
348.15	0.7737	5.44 ± 0.04	K. 1.8
353.15	0.7705	—	—
358.15	0.7674	—	—
363.15	0.7642	—	—

Tetralin:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
283.15	0.9773	2.738 ± 0.003
288.15	0.9733	2.448 ± 0.002
293.15	0.9694	2.204 ± 0.002
298.15	0.9654	1.996 ± 0.002
303.15	0.9615	1.818 ± 0.002
308.15	0.9575	1.664 ± 0.002
313.15	0.9535	1.530 ± 0.002
318.15	0.9495	1.413 ± 0.002
323.15	0.9456	1.310 ± 0.001
328.15	0.9416	1.218 ± 0.002
333.15	0.9376	1.137 ± 0.001
338.15	0.9336	1.064 ± 0.001
343.15	0.9296	0.999 ± 0.001
348.15	0.9256	0.940 ± 0.001

Toluol:

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa s})$
283.15	0.8762	0.678 ± 0.001
288.15	0.8716	0.636 ± 0.001
293.15	0.8669	0.599 ± 0.001
298.15	0.8623	0.565 ± 0.001
303.15	0.8576	0.535 ± 0.001
308.15	0.8529	0.508 ± 0.001
313.15	0.8482	0.483 ± 0.001
318.15	0.8435	0.460 ± 0.001
323.15	0.8388	0.438 ± 0.001
328.15	0.8340	0.419 ± 0.002
333.15	0.8292	0.400 ± 0.001
338.15	0.8244	0.384 ± 0.002
343.15	0.8196	0.369 ± 0.002
348.15	0.8147	0.354 ± 0.002

Literaturverzeichnis

- [1] FICK, A.: Ueber Diffusion. In: *Annalen der Physik* 170 (1855), Nr. 1, S. 59–86
- [2] LUDWIG, C.: Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. In: *Sitz. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl.* 20 (1856), S. 539
- [3] WIEGAND, S.: 150 Jahre Ludwig-Soret Effekt. In: *Bunsen-Magazin* 5 (2006), S. 130–134
- [4] PLATTEN, J. K.; COSTESÈQUE, P.: Charles Soret. A short biography. In: *Eur. Phys. J. E* 15 (2004), Nr. 3, S. 235–239
- [5] SORET, C.: Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolutionsaline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. In: *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève* t. II (1879), S. 48–61
- [6] SORET, C.: Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolutionsaline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. In: *Ann. Chim. Phys.* 22 (1881), S. 293–297
- [7] ENSKOG, D.: In: *Phys. Z.* 12 (1911), Nr. 56, S. 533
- [8] ENSKOG, D.: In: *Ann. Phys. Lpz.* 38 (1912), S. 731
- [9] ENSKOG, D.: *Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*, Uppsala, Doctoral Dissertation, 1917
- [10] CHAPMAN, S.: The Kinetic Theory of a Gas Constituted of Spherically Symmetrical Molecules. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 211 (1912), S. 433–483
- [11] CHAPMAN, S.: On the Law of Distribution of Molecular Velocities, and on the Theory of Viscosity and Thermal Conduction, in a Non-uniform Simple Monatomic Gas. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 216 (1916), S. 279–348
- [12] CHAPMAN, S.: The Kinetic Theory of Simple and Composite Monatomic Gases: Viscosity, Thermal Conduction, and Diffusion. In: *Proc. Roy. Soc. A* 93 (1916), Nr. 646, S. 1–20
- [13] CHAPMAN, S.: On the Kinetic Theory of a Gas. Part II. A Composite Monatomic Gas: Diffusion, Viscosity, and Thermal Conduction. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 217 (1918), S. 115–197

- [14] CHAPMAN, S.; DOOTSON, F. W.: XXII. A Note on Thermal Diffusion. In: *Phil. Mag.* 33 (1917), Nr. 195, S. 248–253
- [15] COHEN, E. G. D.: Fifty Years of kinetic theory. In: *Physica A* 194 (1993), Nr. 1-4, S. 229–257
- [16] PLATTEN, J. K.; BOU-ALI, M. M.; COSTESEQUE, P.; DUTRIEUX, J. F.; KÖHLER, W.; LEPPLA, C.; WIEGAND, S.; WITTKO, G.: Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. In: *Philosophical Magazine* 83 (2003), Nr. 17-18, S. 1965–1971
- [17] WITTKO, G.; KÖHLER, W.: Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique. In: *Philosophical Magazine* 83 (2003), Nr. 17-18, S. 1973–1987
- [18] KÖNIGER, A.; MEIER, B.; KÖHLER, W.: Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique. In: *Philos. Mag.* 89 (2009), April, Nr. 10, S. 901–923
- [19] BLANCO, P.; BOU-ALI, M. M.; PLATTEN, J. K.; MEZQUIA, D. A.; MADARIAGA, J. A.; SANTAMARIA, C.: Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 114506
- [20] KÖNIGER, A.; WUNDERLICH, H.; KÖHLER, W.: Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two-color optical beam deflection technique. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 174506
- [21] ABBASI, A.; SAGHIR, M. Z.; KAWAJI, M.: An improved thermodiffusion model for ternary mixtures using Fujitas free volume theory. In: *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 36 (2011), Nr. 3, S. 259–272
- [22] BLANCO, P.; POLYAKOV, P.; BOU-ALI, M. M.; WIEGAND, S.: Thermal Diffusion and Molecular Diffusion Values for Some Alkane Mixtures: A Comparison between Thermogravitational Column and Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering. In: *J. Phys. Chem B.* 112 (2008), Nr. 28, S. 8340–8345
- [23] BLANCO, P.; BOU-ALI, M. M.; PLATTEN, J. K.; URTEAGA, P.; MADARIAGA, J. A.; SANTAMARIA, C.: Determination of thermal diffusion coefficient in eauimolar *n*-alkane mixtures: Empirical correlations. In: *J. Chem. Phys.* 129 (2008), Nr. 17, S. 174504
- [24] LEAHY-DIOS, A.; FIROOZABADI, A.: Molecular and thermal diffusion coefficients of alkane-alkane and alkane-aromatic binary mixtures: effect of shape and size of molecules. In: *J. Chem. Phys.* 111 (2007), S. 191–198

-
- [25] LEAHY-DIOS, A.; ZHUO, L.; FIROOZABADI, A.: New thermal diffusion coefficient measurements for hydrocarbon binary mixtures: viscosity and composition dependency. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2008), S. 6442–6447
- [26] POLYAKOV, P.; LUETTNER-STRAHMANN, J.; WIEGAND, S.: Study of the thermal diffusion behaviour of alkane/benzene mixtures by thermal diffusion forced Rayleigh scattering experiments and lattice model calculations. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 51, S. 26215–26224
- [27] POLYAKOV, P.; ROSSINSKY, E.; WIEGAND, S.: Study of the Soret Effect in Hydrocarbon Chain/Aromatic Compound Mixtures. In: *J. Phys. Chem. B* 113 (2009), S. 13308–13312
- [28] POLYAKOV, P.; ZHANG, M.; MÜLLER-PLATHE, F.; WIEGAND, S.: Thermal diffusion measurements and simulations of binary mixtures of spherical molecules. In: *J. Chem. Phys.* 127 (2007), S. 014502
- [29] POLYAKOV, P.; WIEGAND, S.: Systematic study of the thermal diffusion in associated mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 034505
- [30] DEBUSCHEWITZ, C.; KÖHLER, W.: Molecular origin of thermal diffusion in benzene+cyclohexane mixtures. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Juli, Nr. 5, S. 055901
- [31] WITTKO, G.: *Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel*, Universität Bayreuth, Diss., 2007
- [32] WITTKO, G.; KÖHLER, W.: Influence of isotopic substitution on diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids. In: *Eur. Phys. J.E.* 21 (2006), Nr. 4, S. 283–291
- [33] WITTKO, G.; KÖHLER, W.: Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d₁₂. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), Nr. 1, S. 014506
- [34] HUANG, F.; CHAKRABORTY, P.; LUNDSTROM, C. C.; HOLMDEN, C.; GLESSNER, J. J. G.; KIEFFER, S. W.; LESHER, C. E.: Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. In: *nature letters* 464 (2010), S. 396–401
- [35] DOMINGUEZ, G.; WILKINS, G.; THIEMENS, M. H.: The Soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. In: *Nature* 473 (2011), S. 70–74
- [36] LACKS, D. J.; GOEL, G.; IV, C. J. B.; ORMAN, J. A. V.; LESHER, C. E.; LUNDSTROM, C. C.: Isotope Fractionation by Thermal Diffusion in Silicate Melts. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), S. 065901
- [37] KOLODNER, P.; WILLIAMS, H.; MOE, C.: Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), S. 6512–6524

- [38] KITA, R.; KIRCHER, G.; WIEGAND, S.: Thermal induced sign change of Soret coefficient for dilute and semidilute solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide) in ethanol. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 18, S. 9140–9146
- [39] KITA, R.; WIEGAND, S.; LUETTNER-STRATHMANN, J.: Sign change of the Soret coefficient of poly(ethylene oxide) in water/ethanol mixtures observed by thermal diffusion forced Rayleigh scattering. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 8, S. 3874–3885
- [40] GANS, B. J.; KITA, R.; WIEGAND, S.; LUETTNER-STRATHMANN, J.: Unusual Thermal Diffusion in Polymer Solutions. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 245501
- [41] NING, H.; WIEGAND, S.: Experimental investigation of the Soret effect in acetone/water and dimethylsulfoxide/water mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 221102
- [42] NIETO-DRAGHI, C.; BONET ÁVALOS, J.; ROUSSEAU, B.: Computing the Soret coefficient in aqueous mixtures using boundary driven nonequilibrium molecular dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 114503
- [43] ROUSSEAU, B.; NIETO-DRAGHI, C.; BONET ÁVALOS, J.: The role of molecular interactions in the change of sign of the Soret coefficient. In: *Europhys. Lett.* 67 (2004), Nr. 6, S. 976–982
- [44] DENBIGH, K. G.: The heat of transport in binary regular solutions. In: *Transactions of the Faraday Society* 48 (1952), Nr. 1, S. 1–8
- [45] TICHACEK, L. J.; KMAK, W. S.; DRICKAMER, H. G.: Thermal diffusion in liquids; the effect of non-ideality and association. In: *J. Chem. Phys.* 60 (1956), Nr. 5, S. 660–665
- [46] RUTHERFORD, W. M.; DRICKAMER, H. G.: Theory of thermal diffusion in liquids and the use of pressure to investigate the theory. In: *J. Chem. Phys.* 22 (1954), Juli, Nr. 7, S. 1157–1165
- [47] DOUGHERTY, E. L.; DRICKAMER, H. G.: A Theory of Thermal Diffusion in Liquids. In: *J. Chem. Phys.* 23 (1955), Februar, Nr. 2, S. 295–309
- [48] DOUGHERTY, JR., E. L.; DRICKAMER, H. G.: Thermal diffusion and molecular motion in liquids. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1955), S. 443–449
- [49] SHUKLA, K.; FIROOZABADI, A.: A new model of thermal diffusion coefficients in binary hydrocarbon mixtures. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), Mai, S. 3331–3342
- [50] ESLAMIAN, M.; SAGHIR, M. Z.: A Critical Review of Thermodiffusion Models: Role and Significance of the Heat of Transport and the Activation Energy of Viscous Flow. In: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 34 (2009), S. 97–131

-
- [51] ABBASI, A.: *Theoretical investigation of thermodiffusion (Soret Effect) in multi-component mixtures*, University of Toronto, Diss., 2010
- [52] ENGE, W.; KÖHLER, W.: Thermal diffusion in a critical polymer blend. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 2373–2378
- [53] ENGE, W.; KÖHLER, W.: Temperature-Induced Composition Changes in a Critical Polymer Blend. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), Nr. 3, S. 393–395
- [54] ENGE, W.; KÖHLER, W.: Correlation between the Soret coefficient and the static structure factor in a polymer blend. In: *Eur. Phys. J. E* 15 (2004), Nr. 3, S. 265–270
- [55] VOIT, A.; KREKHOV, A.; KÖHLER, W.: Quenching a UCST Polymer Blend into Phase Separation by Local Heating. In: *Macromolecules* 40 (2007), Nr. 1, S. 9–11
- [56] VOIT, A.; KREKHOV, A.; ENGE, W.; KRAMER, L.; KÖHLER, W.: Thermal patterning of a critical polymer blend. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Juni, S. 214501
- [57] VOIT, A.; KREKHOV, A.; KÖHLER, W.: Laser-induced structures in a polymer blend in the vicinity of the phase boundary. In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), Nr. 1, S. 011808
- [58] STADELMAIER, D.; KÖHLER, W.: Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Chain Flexibility and the Effective Segment Size. In: *Macromolecules* 42 (2009), Nr. 22, S. 9147–9152
- [59] STADELMAIER, D.; KÖHLER, W.: From small molecules to high polymers: investigation of the crossover of thermal diffusion in dilute polystyrene solutions. In: *Macromolecules* 41 (2008), Nr. 16, S. 6205–6209
- [60] SCHWAIGER, F.; ZIMMERMANN, W.; KÖHLER, W.: Transient cage formation around hot gold colloids dispersed in polymer solutions. In: *J. Chem. Phys.* 135 (2011), S. 224905
- [61] GIDDINGS, J. C.; CALDWELL, K. D.; MYERS, M. N.: Thermal Diffusion of Polystyrene in Eight Solvents by an Improved Thermal Field-Flow Fractionation Methodology. In: *Macromolecules* 9 (1976), S. 106–112
- [62] *Kapitel 1.* In: GIDDINGS, J. C.; KUMAR, V.; WILLIAMS, P. S.; MYERS, M. N.: *Polymer Separation by Thermal Field-Flow Fractionation: High-Speed Power Programming*. Washington, D.C. : ACS, 1990 (ACS Advances in Chemistry Series 227)
- [63] CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M.: Field-flow fractionation techniques for polymer and colloid analysis. In: SCHMIDT, M. (Hrsg.): *New Developments In Polymer Analytics I* Bd. 150. BERLIN : SPRINGER-VERLAG, 2000, S. 67–187

- [64] RILEY, M. F.; FIROOZABADI, A.: Compositional variation in hydrocarbon reservoirs with natural convection and diffusion. In: *AIChE Journal* 44 (1998), Nr. 2, S. 452–464
- [65] GEORIS, Ph.; LEGROS, J. C.; MONTEL, F.: Migrogravity measurement of the Soret coefficients in oil for an improved reservoir compositional grading modeling. In: *AIP Conf. Proc.* 458 (1999), Nr. 1, S. 860–866
- [66] D.BRAUN; LIBCHABER, A.: Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), Nr. 18, S. 188103
- [67] BAASKE, P.; WEINERT, F. M.; DUHR, S.; LEMKE, K. H.; RUSSELL, M. J.; BRAUN, D.: Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems. In: *PNAS* 104 (2007), Nr. 22, S. 9346–9351
- [68] BAASKE, P.: *Biomolecules in Microthermal Fields*, LMU München, Diss., 2010
- [69] DE GROOT, S. R.; MAZUR, P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. New York : Dover, 1984
- [70] HAASE, R.: *Thermodynamik*. Darmstadt : Steinkopff-Verlag, 1985
- [71] HARTUNG, M.: *A Detailed Treatment of the Measurement of Transport Coefficients in Transient Grating Experiments*, Universität Bayreuth, Diss., 2007
- [72] ONSAGER, L.: Reciprocal Relations in irreversible processes I. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), S. 405–426
- [73] ONSAGER, L.: Reciprocal Relations in irreversible processes II. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), S. 2265–2279
- [74] LE CHATELIER, H. L.: Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. In: *Comptes-rendus de l' Académie des sciences* 99 (1884), S. 786
- [75] LE CHATELIER, H. L.: In: *Annales de Mines* 13 (1888), Nr. 2, S. 157
- [76] INGLE, S. E.; HORNE, F. H.: The Dufour effect. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), Nr. 11, S. 5882–5894
- [77] ENGE, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*, Universität Bayreuth, Diss., 2004
- [78] VOIT, A.: *Photothermische Strukturierung binärer Polymermischungen*, Universität Bayreuth, Diss., 2007
- [79] KÖHLER, W.: Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 1, S. 660–668

- [80] KÖHLER, W.; ROSSMANITH, P.: Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: heterodyne detection, active phase tracking, and experimental constraints. In: *J. Chem. Phys.* 99 (1995), S. 5838–5847
- [81] KÖHLER, W.; SCHÄFER, R.: Polymer Analysis by Thermal-Diffusion Forced Rayleigh Scattering. In: *Advances in Polymer Science* Bd. 151. Springer, 2000, S. 1–59
- [82] EICHLER, H. J.; GÜNTHER, P.; POHL, D. W.: *Laser-Induced Dynamic Gratings*. Berlin : Springer, 1986
- [83] HARTUNG, M.; KÖHLER, W.: The role of heat conducting walls in measurement of heat and mass transport in transient grating experiments. In: *Eur. Phys. J. E* 17 (2005), S. 165–179
- [84] KOGELNIK, H.: Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. In: *The Bell System Technical Journal* 48 (1969), Nr. 9, S. 2909–2948
- [85] WITTKO, G.: *Präzise Bestimmung der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten ausgewählter organischer Lösungsmittel mittels transients holographischer Gitter*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2001
- [86] SCHIEBENER, P.; STRAUB, J.; SENGERS, J. M. H. L.; GALLAGHER, J. S.: Refractive Index of Water and Steam as Function of Wavelength, Temperature and Density. In: *J. Phys. Ref. Data* 19 (1990), Nr. 3, S. 677–717
- [87] BECKER, A.; KÖHLER, W.; MÜLLER, B.: A scanning Michelson Interferometer for the measurement of the concentration and temperature derivative of the refractive index of liquids. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Phys. Chem. Chem. Phys.* 99 (1995), April, Nr. 4, S. 600–608
- [88] LI, W. B.; SEGRÈ, P. N.; GAMMON, R. W.; SENGERS, J. V.: Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), Nr. 6, S. 5058–5069
- [89] HARTMANN, S.: *Isotopen- und Isomereffekt der Transportkoeffizienten des Systems Cyclohexan-Decalin*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2007
- [90] BEARMAN, R. J.; KIRKWOOD, J. G.: Statistical Mechanics of Transport Processes. XI. Equations of Transport in Multicomponent Systems. In: *J. Chem. Phys.* 28 (1958), Nr. 1, S. 136–145
- [91] MOROZOV, K. I.: Soret effect in molecular mixtures. In: *Phys. Rev. E* 79 (2009), S. 031204
- [92] CHAPMAN, S.; COWLING, T. G.: *The mathematical theory of non-uniform gases*. 3rd edition. Cambridge University Press, 1995

- [93] GREW, K. E.; IBBS, T. L.: *Thermal diffusion in gases*. Cambridge : Cambridge University Press, 1952
- [94] SCHIRDEWAHN, J.; KLEMM, A.; WALDMANN, L.: Thermodiffusion in D₂-HT und anderen Wasserstoffgemischen. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 16a (1961), S. 133–144
- [95] WALDMANN, L.: Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck. In: FLÜGGE, S. (Hrsg.): *Handbuch der Physik* Bd. 12. Berlin : Springer, 1958
- [96] RUTHERFORD, W. M.: Separation of isotopically substituted liquids in the thermal diffusion column. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), Nr. 11, S. 6061–6069
- [97] RUTHERFORD, W. M.: Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of substituted benzenes. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), Nr. 12, S. 6136–6139
- [98] RUTHERFORD, W. M.: Isotopic thermal diffusion of carbon disulfide in the liquid phase. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), Nr. 1, S. 397–399
- [99] RUTHERFORD, W. M.: Effect of mass distribution on the isotopic thermal diffusion of benzene. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), Nr. 9, S. 5217–5218
- [100] RUTHERFORD, W. M.: Effect of carbon and hydrogen isotopic substitutions on the thermal diffusion of benzene. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), Nr. 1, S. 602–603
- [101] MA, N.-Y. R.; BEYERLEIN, A. L.: The ²H thermal diffusion isotope effect in benzene and methanol. In: *J. Chem. Phys.* 11 (1978), S. 7010–7011
- [102] DEBUSCHEWITZ, C.: *Isotopeneffekte in der Thermodiffusion von Mischungen organischer Lösungsmittel*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2001
- [103] WITTKO, G.; KÖHLER, W.: On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures. In: *Europhys. Lett.* 78 (2007), Mai, S. 46007
- [104] EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. In: *Annalen der Physik* 322 (1905), S. 549–560
- [105] BATCHELOR, G. K.: Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. In: *J Fluid Mech.* 74 (1976), Nr. 1, S. 1–29
- [106] HARTMANN, S.; KÖHLER, W.; MOROZOV, K. I.: The isotope Soret effect in molecular liquids: a quantum effect at room temperatures. In: *Soft Matter* 8 (2012), Nr. 5, S. 1355 – 1360
- [107] JANCSCÓ, G.; HOOK, W. A. V.: Condensed Phase Isotope Effects (Especially Vapor Pressure Isotope Effects). In: *Chem. Rev.* 74 (1974), S. 689–750

- [108] JANCÓS, G.; REBELO, L. P. N.; HOOK, W. A. V.: Isotope Effects In Solution Thermodynamics: Excess Properties in Solutions of Isotopomers. In: *Chem. Rev* 93 (1993), S. 2645–2666
- [109] MARADUDIN, A. A.: Thermal Expansion and Phonon Frequency Shifts. In: *phys. stat. sol* 2 (1962), S. 1493–1507
- [110] LUND, P.-A.; NIELSEN, O. F.; PRAESTGAARD, E.: Comparison of depolarized Rayleigh-wing scattering and far-infrared absorption in molecular liquids. In: *Chem. Phys.* 28 (1978), S. 167–173
- [111] LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; JANCÓS, G.: On the Pseudo-Grüneisen parameters of molecular liquids. In: *Journal of Molecular Liquids* 54 (1992), S. 115–124
- [112] KNOPOFF, L.; SHAPIRO, J. N.: Pseudo-Grüneisen Parameter for Liquids. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), Nr. 10, S. 3893–3895
- [113] HERZFELD, K. F.; TELLER, E.: The Vapor Pressure of Isotopes. In: *Phys. Rev.* 54 (1938), Nr. 11, S. 912–915
- [114] MATSUO, S.; HOOK, A. V.: Isothermal Compressibility of C_6H_6 , C_6D_6 , $c-C_6H_{12}$, $c-C_6D_{12}$, and their mixtures from 0.1 to 35 MPa at 288, 298, and 313 K. In: *J. Phys. Chem.* 88 (1984), S. 1032–1040
- [115] MIZUSHIMA, S.: Dislocation Model of Liquid Structure. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 15 (1960), S. 70–77
- [116] MARCUS, Y.: *The Properties of Solvents*. WILEY, 1999
- [117] FORTIER, J.-L.; SIMARD, M.-A.; PICKER, P.; JOLICOEUR, C.: Direct continuous measurements of thermal expansion coefficients of liquids and solids using flow microcalorimetry. In: *Rev. Sci. instrum.* 50 (1979), Nr. 11, S. 1474–1480
- [118] CHELLI, R.; CARDINI, G.; PROCACCI, P.; RIGHINI, R.; CALIFANO, S.: Simulated structure, dynamics, and vibrational spectra of liquid benzene. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 16, S. 6851–6863
- [119] MAGRO, A.; FREZZATO, D.; POLIMENO, A.; MORO, G. J.; CHELLI, R.; GIGHINI, R.: Dynamics of liquid benzene: A cage analysis. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), S. 124511
- [120] LINDEMANN, F. A.: XII. Note on the vapour pressure and affinity of isotopes. In: *Philosophical Magazine Series 6* 38:223 (1919), S. 173–181
- [121] ROWLEY, R. L.; HALL, M. D.: Heats of transport from the diffusion thermoeffect in binary liquid mixtures of toluene, chlorobenzene and bromobenzene. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), September, Nr. 6, S. 3550–3555

- [122] HAFSKJOLD, B.; IKESHOJI, T.; RATKJE, S. K.: On the molecular mechanism of thermal diffusion in liquids. In: *Molecular Physics* 80 (1993), Nr. 6, S. 1389–1412
- [123] ARTOLA, P.-A.; ROUSSEAU, B.: Microscopic Interpretation of a Pure Chemical Contribution to the Soret Effect. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 125901
- [124] LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2009-2010*. 90th Ed. Boca Raton, Fla. : Chemical Rubber Company, 2009
- [125] STORY, M. J.; TURNER, J. C. R.: Flow-Cell Studies of Thermal Diffusion in Liquids Part 4. CCl_4 + Benzene and Cyclohexane + Benzene Systems. In: *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969), S. 349–354
- [126] TURNER, J. C. R.; BUTLER, B. D.; STORY, M. J.: Flow-Cell Studies of Thermal Diffusion in Liquids 3. The CCl_4 + Cyclohexane System. In: *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967), S. 1906–1912
- [127] MATYUSHOV, D. V.; SCHMID, R.: Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Nr. 21, S. 8627–8638
- [128] BAUER, D. R.; ALMS, G. R.; BRAUMAN, J. I.; PECORA, R.: Depolarized Rayleigh scattering and ^{13}C NMR studies of anisotropic molecular reorientation of aromatic compounds in solution. In: *J. Chem. Phys.* 61 (1974), Nr. 6, S. 2255
- [129] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. Auflage. Weinheim : WILEY-VCH, 1997
- [130] ARRHENIUS, S.: On the Dissociation of Substances Dissolved in Water. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1 (1887), S. 631
- [131] LANDAU, L. D.; LIFSCHITZ, E. M.: *Band 6: Hydrodynamik*. 3. Auflage. Akademie Verlag, 1974 (Lehrbuch der theoretischen Physik)
- [132] BAEHR, H. D.; KABELAC, S.: *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen*. 15. Auflage. Berlin : Springer, 2012
- [133] KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. A.: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. In: *Chem. Eng. Sc.* 52 (1997), Nr. 6, S. 861–911
- [134] CZWORNIAK, K. J.; ANDERSEN, H. C.; PECORA, R.: Light Scattering Measurement and Theoretical Interpretation of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures. In: *Chem. Phys.* 11 (1975), S. 451–473
- [135] SANCHEZ, V.; CLIFTON, M.: An Empirical Relationship for Predicting the Variation with Concentration of Diffusion Coefficients in Binary Liquid Mixtures. In: *Ind. Eng. Chem., Fundam* 16 (1977), Nr. 3, S. 318–320
- [136] KEMPERS, L. J. T. M.: A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 6330

-
- [137] HARTMANN, S.; WITTKO, G.; KÖHLER, W.; MOROZOV, K. I.; ALBERS, K.; SADOWSKI, G.: Thermophobicity of liquids: heats of transport in mixtures as pure component properties. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), Nr. 6, S. 065901
- [138] GROSS, J.; SADOWSKI, G.: Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), S. 1244–1260
- [139] GROSS, J.; SADOWSKI, G.: Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), S. 5510–5515
- [140] GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M.: A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), Nr. 1, S. 178–193
- [141] JAKOB, A.; H. GRENSEMANN, J. L.; GMEHLING, J.: Further development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), S. 7924–7933
- [142] GROSS, J.; VRABEC, J.: An equation-of-state contribution for polar components: dipolar molecules. In: *AIChE Journal* 52 (2006), März, Nr. 3, S. 1194–1204
- [143] FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M.: Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. In: *AIChE* 21 (1975), Nr. 6, S. 1086–1099
- [144] RÜTHER, F.; SADOWSKI, G.: Thermodynamische Berechnungsmethoden für Löslichkeiten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 4, S. 496–502
- [145] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P.: *The properties of gases and liquids*. 5th edition. New York : McGraw-Hill, 2001
- [146] NATH, J.; DIXIT, A. P.: Excess Volumes for Binary Liquid Mixtures of Acetone with Benzene, Toluene, p-Xylene, Mesitylene, and Cyclohexane. In: *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983), S. 190–191
- [147] MARINO, G.; PIÑEIRO, M. M.; IGLESIAS, M.; ORGE, B.; TOJO, J.: Temperature Dependence of Binary Mixing Properties for Acetone, Methanol and Linear Aliphatic Alkanes (C₆–C₈). In: *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001), S. 728–734
- [148] NIGAM, R. K.; SINGH, P. P.: Excess Volume of Mixing. In: *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969), S. 950–964
- [149] ARIMOTO, A.; OGAWA, H.; MURAKAMI, S.: Temperature Dependence of Molar Excess Volumes and Excess Thermal Expansion Coefficients for Binary Mixtures of Cyclohexane with some Hydrocarbons between 298.15 and 313.15 K. In: *Thermochimica Acta* 163 (1990), S. 191–202

- [150] OGAWA, H.; ARIMOTO, A.; MURAKAMI, S.: An interpretation of molar excess volumes for binary liquid mixtures of cyclohexane with some hydrocarbons using the van der Waals three-fluid mixture equation of state. In: *Thermochimica Acta* 183 (1991), S. 175–182
- [151] ESLAMIAN, M.; SAGHIR, M. Z.: Dynamic thermodiffusion model for binary liquid mixtures. In: *Phys. Rev. E* 80 (2009), S. 011201
- [152] ABBASI, A.; SAGHIR, M. Z.; KAWAJI, M.: A new proposed approach to estimate the thermodiffusion coefficients for linear chain hydrocarbon binary mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), S. 014502
- [153] ABBASI, A.; SAGHIR, M. Z.; KAWAJI, M.: Evaluation of the activation energy of viscous flow for a binary mixture in order to estimate the thermodiffusion coefficient. In: *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 36 (2011), S. 23–40
- [154] LINDNER, F.: *Messung von Transportkoeffizienten binärer Fluide mittels Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*. 2012. – Universität Bayreuth, Bachelorarbeit
- [155] GROSS, W.: *Messung von Transportkoeffizienten binärer Fluide mittels optischer Strahlableitung*. 2012. – Universität Bayreuth, Bachelorarbeit
- [156] SCHOCK, F.: *Untersuchungen zum asymptotischen Grenzwert des Thermodiffusionskoeffizienten kleiner Moleküle*, Universität Bayreuth, Diplomarbeit, 2012
- [157] IVANISHKO, I. S.; BEREGOVAYA, I. V.; HARTMANN, S.; KÖHLER, W.; BOROVKOV, V. I.: Intrinsic Reaction Parameters for Electron Transfer from Aromatic Radical Anions to Vivinal Dibromoalkanes in Alkane Solutions. In: *J. Phys. Chem. A* 115 (2011), Nr. 35, S. 9861–9875
- [158] ZHANG, K. J.; BRIGGS, M. E.; GAMMON, R. W.; SENGERS, J. V.: Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 5, S. 2270–2282
- [159] BROCKLEHURST, B.; YOUNG, R. N.: Rotation of aromatic hydrocarbons in viscous alkanes. 2. Hindered rotation in squalane. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 3818–3824
- [160] HEUBERGER, G.; SILLESCU, H.: Size Dependence of Tracer Diffusion in Supercooled Liquids. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 15255–15260
- [161] HARRIS, K. R.: Temperature and Pressure Dependence of the Viscosities of 2-Ethylhexyl Benzoate, Bis(2-ethylhexyl) Phthalate, 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane (Squalane), and Diisodecyl Phthalate. In: *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009), S. 2729–2738
- [162] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Berlin : Springer, 1996

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe. Die vorgelegte Abhandlung wurde weder in dieser noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Desweiteren erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Bayreuth, den

.....
(Steffen Hartmann)